

## Resum

Els metalls pesants són elements químics amb un grau de toxicitat elevat i que no són biodegradables, es podent arribar a acumular en sediments i organismes vius provocant greus efectes. Per això l'eliminació o reducció d'aquests metalls presents en els efluent industrial són d'una gran importància.

Els mètodes tradicionals d'eliminació d'aquests metalls són la precipitació química, l'osmosi inversa, l'intercanvi iònic amb resines, adsorció sobre carbó actiu, electrodiàlisi, extracció amb dissolvents i la coagulació-floculació. Aquests tractaments tenen molt bons resultats en concentracions de metalls elevades però tenen l'inconvenient d'un alt cost i per això s'han realitzat estudis d'altres tractaments. La biosorció es presenta com una ferma candidata a substituir aquests tractaments gràcies a la seva eficiència i utilització de biosorbents de baix cost, ja sigui biomassa microbial o residus de processos agrícoles o industrials.

Aquest projecte realitza un estudi experimental davant la possibilitat d'utilitzar el residu de marro de cafè com a biosorbent per a l'eliminació de Ni(II) present en bany gastats d'una empresa de recobriment de superfícies de Barcelona amb la posterior desorció del níquel adsorbit. Tots els experiments s'han realitzat a escala de laboratori, a temperatura ambient i mitjançant assajos en continu (columna).

Els resultats obtinguts al present estudi experimental indiquen que:

- El residu de marro de cafè, tot i no tenir una capacitat màxima d'adsorció del Ni(II) tant elevada com altres biosorbents, és un biomaterial vàlid per a l'adsorció del metall.
- Els resultats de la desorció del níquel amb HCl 0,1 M demostren que és possible l'elució del níquel tot i que no completament, el percentatge de desorció és aproximadament del 50%.



## Sumari

<b>RESUM</b>	<b>1</b>
<b>SUMARI</b>	<b>3</b>
<b>1. PREFACI</b>	<b>7</b>
1.1. Origen del projecte .....	7
1.2. Motivació .....	7
<b>2. INTRODUCCIÓ</b>	<b>9</b>
2.1. Objectius del projecte .....	9
2.2. Abast del projecte .....	9
<b>3. CONTAMINACIÓ DE METALLS PESATS</b>	<b>11</b>
3.1. Introducció .....	11
3.2. Problemàtica .....	11
3.3. Metall pesat estudiat: Níquel (Ni) .....	12
3.4. Banys de Níquel .....	13
3.4.1. Banys de Níquel electrolític .....	14
3.4.2. Banys de Níquel químic .....	15
<b>4. TRACTAMENTS PER A L'ELIMINACIÓ DE METALLS PESANTS D'AIGÜES RESIDUALS</b>	<b>17</b>
4.1. Introducció .....	17
4.2. Precipitació química .....	17
4.3. Osmosi inversa .....	18
4.4. Intercanvi iònic amb resines .....	18
4.5. Adsorció sobre carbó actiu .....	19
4.6. Electrodiàlisi .....	20
4.7. Extracció amb dissolvents .....	21
4.8. Coagulació – Flocculació .....	21
4.9. Comparació entre tractaments per a l'eliminació de metalls pesants .....	22
<b>5. L'ALTERNATIVA: BIOSORCIÓ</b>	<b>23</b>
5.1. Introducció .....	23
5.2. Materials biosorbents .....	23
5.2.1. Caracterització del marro de cafè .....	24
5.3. Mecanisme de la biosorció .....	25
5.3.1. Adsorció en columnes .....	28

5.4. Desorció.....	29
<b>6. PART EXPERIMENTAL .....</b>	<b>30</b>
6.1. Estudis previs.....	30
6.2. Objectius de l'experimentació .....	31
6.3. Metodologia general .....	31
6.3.1. Reactius, dissolucions, material i equips.....	31
6.3.2. Caracterització del marro de cafè .....	33
6.3.2.1. Punt de càrrega zero.....	33
6.3.2.2. Espectroscòpia FTIR.....	34
6.3.3. Metodologia de l'adsorció amb columna .....	34
6.3.4. Models matemàtics teòrics.....	36
6.3.4.1. Model de Thomas .....	36
6.3.4.2. Model BDST.....	36
6.3.4.3. Model de Yoon-Nelson.....	37
6.3.5. Metodologia de la desorció en columna.....	38
6.3.6. Metodologia dels anàlisis de níquel .....	38
6.4. Resultats dels experiments.....	39
6.4.1. Punt de càrrega zero .....	39
6.4.2. Espectroscòpia FTIR .....	40
6.4.3. Experiments d'adsorció del Níquel.....	41
6.4.3.1. Tractament dels resultats .....	52
6.4.3.2. Modelització matemàtica de les dades experimentals .....	64
6.4.4. Experiments de desorció del Níquel.....	78
<b>7. DISCUSSIÓ DELS RESULTATS OBTINGUTS .....</b>	<b>82</b>
7.1. Experiments d'adsorció del metall .....	82
7.1.1. Corbes de ruptura del níquel.....	82
7.1.2. Quantitat de metall acumulat a la columna .....	83
7.1.3. Models matemàtics .....	84
7.1.4. Evolució del pH .....	86
7.2. Experiments de desorció del níquel.....	87
<b>8. COMPARACIÓ DEL MARRO DE CAFÈ AMB ALTRES BIOSORBENTS .....</b>	<b>88</b>
<b>9. ESTUDI DE L'IMPACTE AMBIENTAL DEL PROJECTE .....</b>	<b>90</b>
<b>10. TRACTAMENT DE RESIDUS .....</b>	<b>91</b>
<b>11. PRESSUPOST .....</b>	<b>92</b>



<b>CONCLUSIONS</b>	<b>95</b>
<b>AGRAÏMENTS</b>	<b>97</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>98</b>
Referències bibliogràfiques.....	98
Bibliografia complementària.....	100



# 1. Prefaci

## 1.1. Origen del projecte

Aquest projecte està emmarcat com un dels objectius del projecte “Desarrollo de Tecnología a Escala Piloto para Depuración de Aguas Contaminadas con Iones Metálicos mediante Residuos Agroalimentarios – TECMET”, amb referència CTM2012-37215-C02-02, finançat pel Ministeri d'Educació i Cultura d'Espanya. Aquest projecte és la continuació del projecte “Valorización de residuos vegetales procedentes de procesos Industriales como adsorbentes para la eliminación de iones metálicos de efluentes acuosos – VALÓRAME”, amb referència CTM2005-07342-C02-02, on es va demostrar que l'adsorció de metalls amb residus vegetals de rapa de raïm y marro de cafè és una alternativa de baix cost i viable.

Dins del projecte TECMET el grup de recerca SETRI (<https://www.eq.upc.edu/recerca/setri>) del departament d'Enginyeria Química de la E.T.S.E.I.B. (U.P.C) treballa conjuntament amb el grup MiMa (Grup Metalls i Medi Ambient) de la Universitat de Girona (UdG). Els objectius són investigar a nivell d'escala pilot l'eliminació de metalls en aigües contaminades procedents d'indústries de recobriment de superfícies mitjançant la biosorció amb residus agroalimentaris i desenvolupar i implementar un sistema automatitzat multi-paramètric basat en llengües electròniques per al seguiment del procés d'eliminació.

## 1.2. Motivació

Les indústries de tractament de superfícies generen un gran volum d'efluents contaminats amb metalls. El tractament per eliminar-los és costós degut a la gran quantitat de reactius i energia que s'utilitzen al procés. A més a més es generen llots que suposen una despesa econòmica per a l'empresa.

Per tant la motivació d'aquest projecte és reutilitzar un residu com a adsorbent de baix cost per a que pugui ser utilitzat per aquestes indústries per reduir tan la despesa econòmica com la generació de residus.





## **2. Introducció**

### **2.1. Objectius del projecte**

L'objectiu principal d'aquest projecte és estudiar la possibilitat d'utilitzar el residu de marro de cafè com a biosorbent de baix cost per a la descontaminació d'aigües residuals que contenen un alt contingut en Ni (II) mitjançant experiments en continu. Per això s'ha estudiat la influència de la concentració inicial de les aigües i de la quantitat inicial de marro de cafè a la columna. També s'ha plantejat com a objectiu en alguns experiments la desorció del metall un cop ha estat adsorbit. A continuació els resultats obtinguts es compararan amb els trobats en estudis anteriors, on les aigües eren mescles sintètiques d'un o més metalls.

Prèviament a la part experimental és realitzarà una recerca bibliogràfica sobre la problemàtica dels metalls pesats en l'aigua, el procés de biosorció i altres tractaments d'aigües residuals contaminades amb metalls pesats. Paral·lelament es realitzarà un estudi dels banys de Níquel i una caracterització del residu del marro de cafè.

### **2.2. Abast del projecte**

Es duu a terme un estudi bibliogràfic sobre els efectes que té la presència de metalls pesants al medi aquós, centrant-se amb el Ni (II) i amb els diversos tractaments, implantats a la indústria, per a l'eliminació de metalls pesants, en particular de la biosorció.

Posteriorment s'han realitzat experiments en continu, mitjançant una columna, a escala de laboratori col·locant el residu de marro de cafè a l'interior de la columna i fent passar aigua residual provinent d'uns banys gastats d'una indústria de recobriment de metalls, més concretament, de l'empresa Fages Bosch de Barcelona. Els resultats es tracten per calcular la capacitat màxima de retenció del metall per part del sòlid, s'ajusten mitjançant tres models (Thomas, BDST i Yoon-Nelson) i finalment s'ha comparat amb altres biosorbents de la bibliografia.



## 3. Contaminació de metalls pesats

### 3.1. Introducció

Els metalls han desenvolupat un paper molt important dins la història de l'ésser humà. Des de l'edat del ferro, l'ésser humà ha utilitzat els metalls pel desenvolupament de civilitzacions o per la millora de la seva qualitat de vida.

Però encara que es parli de contaminació, no tots els metalls són perillosos, només alguns, a concentracions elevades, representen una problemàtica greu per la salut humana. Aquests reben el nom de metalls pesants. El terme “metall pesant”, fa referència a elements amb una densitat igual o superior a 5 g/cm<sup>3</sup>, encara que també s'hi inclouen altres metalls o semimetalls tòxics més lleugers, com és el cas de l'alumini, el beril·li o l'arsènic. Dins dels metalls pesants s'hi diferencien principalment dos grups:

- Oligoelements. Representen els metalls pesants que, en petites quantitats, són necessaris per la vida, però que a concentracions elevades són tòxics. Estan presents en comestibles, en productes multi vitamínics comercialment disponibles o fins i tot s'usen per a procediments radiològics (gal·li) o de radioteràpia (plom). Algun exemple d'aquests metalls podria ser l'arsènic, el bor, el crom o el zinc.
- Metalls pesants restants: No tenen cap funció biològica i són altament tòxics. Alguns d'aquests podrien ser el cadmi, el mercuri o el coure.

### 3.2. Problemàtica

El contingut de metalls pesants al sòl només hauria de dependre de causes naturals, però l'activitat humana, especialment des de la Revolució Industrial, ha incrementat la concentració d'aquests metalls fins que ha constituït un greu problema tant pel medi ambient com per la salut humana.

Els metalls pesants comencen a ser tòxics quan no són metabolitzats pel cos i s'acumulen als teixits. Hi ha diverses fonts de contaminació, però actualment, la més comú es considera que és la industrial. A més, al contrari que els contaminants orgànics, els metalls pesants no es poden degradar ni químicament ni biològicament i a més, tenen la propietat de bioacumular-se arribant a concentracions molt elevades dins la cadena tròfica.

Aquests metalls solen trobar-se en formes particul·lades, en col·loïdals o en fases dissoltes. Les dues primeres es basen principalment en hidròxids, òxids, silicats o matèria orgànica. La

solubilitat dels metalls en aquest tipus d'aigües depèn de molts factors, però està controlada bàsicament pel pH, l'estat d'oxidació dels metalls i les condicions redox del sistema.[1]

Aquest excendent de metalls, i per tant, aquesta contaminació, ha fet que els últims anys s'estiguin concentrant molts esforços en la creació de noves normatives per a controlar tant els abocaments industrials com els residus generats per les indústries, i en la investigació de noves tecnologies que disminueixin l'impacte d'aquests metalls a l'entorn.

Alguns exemples de límits impostos a metalls pesants es resumeix a la Taula 3.1.

Metall pesant	Valor límit (ppm - mg/l)
Arsènic	1
Cadmi	0,5
Coure	3
Crom total	3
Plom	1
Níquel	5
Zinc	10
Mercuri	0,1

Taula 3.1. Valor límit de diferents metalls pesants a abocaments controlats[2]

### 3.3. Metall pesat estudiat: Níquel (Ni)

El níquel és un metall pesant dur, de color blanc – platejat. Com a característiques més significatives es podria dir que té una porositat molt baixa, és inoxidable, tenaç i resistent a la corrosió. Per aquestes i més característiques pròpies, el fan molt desitjable per tal de combinar-lo amb altres metalls i formar aliatges. Per això, el níquel és un metall molt utilitzat industrialment, amb aplicacions per fer des de motors d'avions fins a niquelats o processat químic d'aliments.[3]

Degut al gran ús d'aquest metall, s'allibera níquel a l'atmosfera, aigües i sòls, fent que sigui important tenir controlat el seu ús i el seu alliberament.

A la següent taula (Taula 3.2.) es poden observar les concentracions permeses de níquel en diferents àmbits.

Aigua potable	2 - 4,3 µg/l
Aigua de rius o llacs	10 µg/l
Sòl	4 – 80 mg/l
Abocaments controlats	5 mg/l

Taula 3.2. Concentracions de níquel en diferents àmbits[3]

Els efectes més comuns per estar sotmès a una concentració anòmla de níquel són els d'una reacció al·lèrgica, a la qual són sensibles entre un 10% i un 20% de la població. Majoritàriament aquesta afecta a dones i és degut a que les joies que porten desprenen una determinada quantitat de Níquel. Però també s'ha vist que estar exposat a altes concentracions de níquel, ja sigui ingerint-lo o inhalant-lo pot arribar a provocar alteracions en el metabolisme i càncer.

### 3.4. Banys de Níquel

La tendència de molts metalls, en especial del ferro, a passar de nou a les formes oxidades, ha donat lloc a molts processos que són utilitzats per protegir aquests metalls per tal de que no s'oxidin. La majoria d'aquests processos consisteixen en el recobriment mitjançant electrodeposició amb metalls més resistents, però actualment també s'aplica un altre procés no electrolític, el recobriment de níquel químic, en el qual es diposita el metall a la superfície per via química. Al llarg de la història també s'han utilitzat altres tipus de mecanismes, com recobriments per immersió, però cap d'aquests es capaç d'arribar a la qualitat de l'electrodeposició o el recobriment de níquel químic, a més de ser bastant més cars.

Aquests processos no s'utilitzen només per a obtenir millors propietats, sinó que el seu ús s'estén a múltiples aplicacions, com poden ser la protecció contra la corrosió o acabats estètics.

En aquest projecte s'estudiaran dos tipus de banys de níquel, el que s'usa per a l'electrodeposició i el de recobriment de níquel químic. Els avantatges d'aquest últim respecte el de l'electrodeposició, són principalment la uniformitat de la capa de níquel que queda per tota la superfície a recobrir, una millor resistència a la corrosió i al desgast i un cost de mà d'obra menor. Però no tot són avantatges, ja que l'electrodeposició presenta una velocitat de deposició més elevada, els seus resultats presenten més brillantor i la seva vida útil és major.

Tot i això, actualment el mètode de recobriment per níquel químic està desbancant significativament al d'electrodeposició.

### 3.4.1. Banys de Níquel electrolític

L'electrodeposició implica la reducció (disminució de l'estat d'oxidació) d'un compost metàl·lic dissolt en aigua i una deposició del mateix metall sobre una superfície conductora. Aquest procés consisteix en fer passar un corrent elèctric a través d'un electrolít mitjançant una font externa entre dos elèctrodes conductors, anomenats ànode i càtode.

Els cations són atrets cap al càtode, que serà la peça a recobrir. Aquest elèctrode és negatiu degut a que la font de corrent li bombeja electrons provinents de l'ànode, i per tant, els cations són reduïts ja que atreuen aquests electrons i per tant passen a estat metàl·lic. Per altra banda, l'ànode atreu els anions de la dissolució i aquests s'oxiden, és a dir, li proporcionen electrons a aquest elèctrode.[4]

Un esquema que representaria aquest procés podria ser el de la figura 3.1.

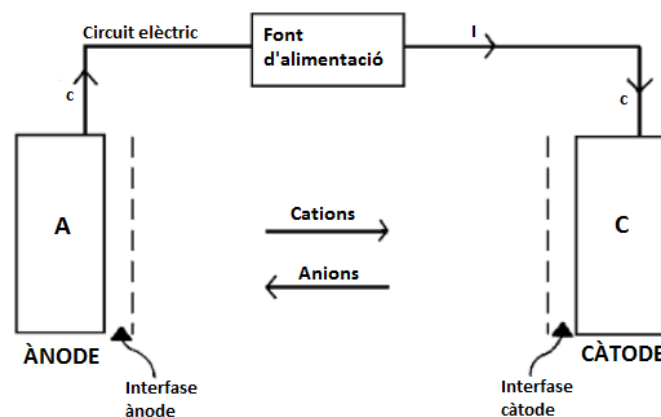


Figura 3.1. Esquema d'una cel·la electroquímica amb els seus components principals[5]

Els banys de níquel electrolític estan principalment formats per sulfat de níquel i clorur de níquel. També s'hi afegeix àcid bòric per tal d'evitar les variacions contínues del pH. La majoria dels banys actuals estan basats en la formulació proposta per Watts al 1916, que és la indicada en la taula 3.3.

Substància	Concentració (g/L)
Sulfat de níquel	240-300
Clorur de níquel	40-60

Àcid bòric	25-45
------------	-------

Taula 3.4. Composició del bany de Níquel Watts[6]

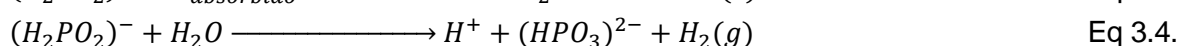
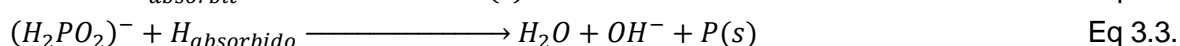
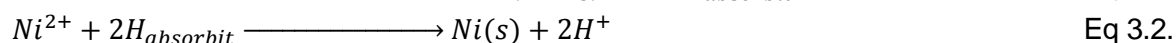
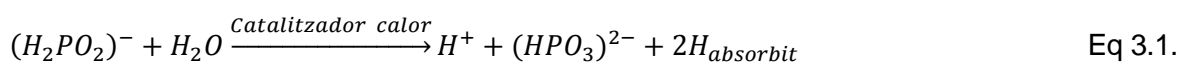
També s'hi afegeixen altres additius per tal de millorar les propietats finals del material o per facilitar les condicions de treball.

### 3.4.2. Banys de Níquel químic

La deposició de níquel mitjançant el mètode de níquel químic es produeix degut a una controlada reacció redox, on un agent reductor s'oxida mentre que els ions de níquel són reduïts sobre les superfícies catalítiques, és a dir, sobre la peça a recobrir. Aquest procés també és anomenat auto catalític, ja que una vegada dipositada la primera capa de níquel, aquesta actua com a catalitzador per la resta del procés.[7][8]

Aquestes solucions de níquel químic estan constituïdes per diferents components químics, amb funcions importants pel bon funcionament del procés. Principalment estan constituïdes per:

- Una font d'ions de níquel, que sol ser sulfat de níquel ( $\text{NiSO}_4$ )
- Un agent reductor, la funció del qual és la de cedir electrons en la reducció del níquel. El més utilitzat comercialment és l'hipofosfit sòdic ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ).



La primera reacció (Eq. 3.1.) representa l'oxidació dels ions d'hipofosfit a ortofosfit en presència d'un catalitzador (superfície catalítica) i suficient energia. Una part de l'hidrogen després és absorbida sobre la superfície catalítica.

A la segona reacció (Eq. 3.2.) el níquel situat sobre la superfície catalítica és reduït per l'hidrogen actiu adsorbit.

La tercera i la quarta reacció (Eq. 3.3., Eq. 3.4.) fan referència a que una part de l'hipofosfit és convertit en fòsfor (Eq. 3.3.) i una altra part és oxidat a ortofosfit (Eq. 3.4.), desprenent hidrogen gasós, fet que causa una disminució en el rendiment del

níquel químic.

- Agents complexants, que controlen el níquel lliure de la reacció. Alguns exemples podrien ser l'àcid succínic o l'àcid làctic.
- Un agent tamponant, utilitzat per evitar canvis bruscs del pH a causa del despreniment d'hidrogen durant el niquelat químic, ja que el despreniment d'aquests causa un descens al pH del bany.

El pH del bany de níquel químic té una importància molt gran tant en la operació (velocitat de deposició, etc.) com en la composició del mateix bany (contingut en fòsfor, etc.), i per tant evitant canvis en el pH es poden mantenir les bones propietats inicials constants. El rang de valors de pH òptims per a treballar amb hipofosfit de sodi va de 4 a 5,5.

- Acceleradors, que augmenten la velocitat de deposició del níquel, ja que debiliten els enllaços entre els àtoms d'hidrogen i fòsfor de l'hipofosfit, i per tant que siguin absorbits més fàcilment. Podrien realitzar aquesta funció algunes sals d'acetat o propionat.
- Inhibidors o estabilitzadors, la funció dels quals és controlar la velocitat de deposició del níquel i evitar la descomposició de les solucions durant el procés de recobriment de níquel. S'utilitzen principalment tres tipus d'inhibidors diferents, components sulfurats (tiourea), oxianions (molibdèns o iodats) o metalls pesats (Pb, Sn, Au). La quantitat afegida d'aquests components és crítica, ja que la més mínima variació en el contingut d'aquests pot fer variar significativament els resultats.

En aquests tipus de banys també és molt important controlar tant el pH i la temperatura, com les concentracions dels diferents compostos que hi ha o es creen en aquest procés. Un exemple podria ser el de l'ortofosfit ( $\text{HPO}_3^{2-}$ ), que a mesura que la seva concentració augmenta, la velocitat de deposició disminueix i pot arribar a produir-se la precipitació de fosfit de níquel ( $\text{Ni}_3(\text{PO}_3)_2$ ) sòlid, donant lloc a acabats rugosos i de mala qualitat.



## **4. Tractaments per a l'eliminació de metalls pesants d'aigües residuals**

### **4.1. Introducció**

Un dels problemes amb el que es troben moltes indústries actualment és la presència de metalls pesants als seus efluent industrial. Aquestes indústries volen disminuir el contingut d'aquests metalls o fins i tot poder reutilitzar aquest residu ja que els efectes dels metalls pesants són perjudicials tan per al medi ambient com per a la salut humana.

Actualment existeixen una sèrie de tractaments per a eliminar aquests metalls pesants dels efluent industrial. Alguns són la precipitació química, l'osmosi inversa, l'intercanvi iònic amb resines, l'adsorció sobre carbó actiu, l'electrodiàlisi, l'extracció amb dissolvent i la coagulació-floculació[9]. Els principals problemes d'aquests mètodes són el seu elevat cost econòmic i/o la incapacitat de reducció de la concentració dels metalls pesants en un límit inferior al permès.

### **4.2. Precipitació química**

La precipitació química consisteix amb la separació dels ions metàl·lics d'una dissolució com a conseqüència de la disminució de la solubilitat dels metalls amb l'increment de pH. El mètode de precipitació química que més s'usa és la precipitació de metalls en forma d'hidròxids, afegint hidròxid càlcic o hidròxid sòdic, i sals bàsiques amb cal ja que la majoria de metalls pesants precipiten en medi bàsic en forma d'hidròxids. Aquest mètode és el més utilitzat per a l'eliminació de metalls pesants presents en aigües residuals. Altres ions com els carbonats, sulfurs i fosfats també són utilitzats quan resulten menys solubles que l'hidròxid.[10]

Els metalls pesants poden formar complexos amb algunes substàncies presents a l'aigua. Aquests complexos s'inhibeixen de la precipitació. També és necessari mencionar una altra problemàtica, l'estat d'oxidació del metall. Alguns metalls tenen diversos estats d'oxidació i molts cops és necessari una oxidació prèvia a la precipitació.

Per últim nombrar el procés de coprecipitació, aquest s'utilitza quan la precipitació no és efectiva. Aquest mètode consisteix en la utilització d'hidròxid de ferro (III) o d'alumini per acabar de precipitar el metall que encara no ho ha fet, aquest hidròxid absorbeix el metall restant i el fa precipitar.[11]

### 4.3. Osmosi inversa

L'osmosi inversa és un procés de membrana per a la purificació de l'aigua. Consisteix en aplicar una pressió hidrostàtica a l'aigua superior a la pressió osmòtica i així forçar a l'aigua a passar a través d'una membrana semipermeable que deixa passar l'aigua però no les sals i els ions presents en ella. La figura 4.1. mostra un esquema del procés.

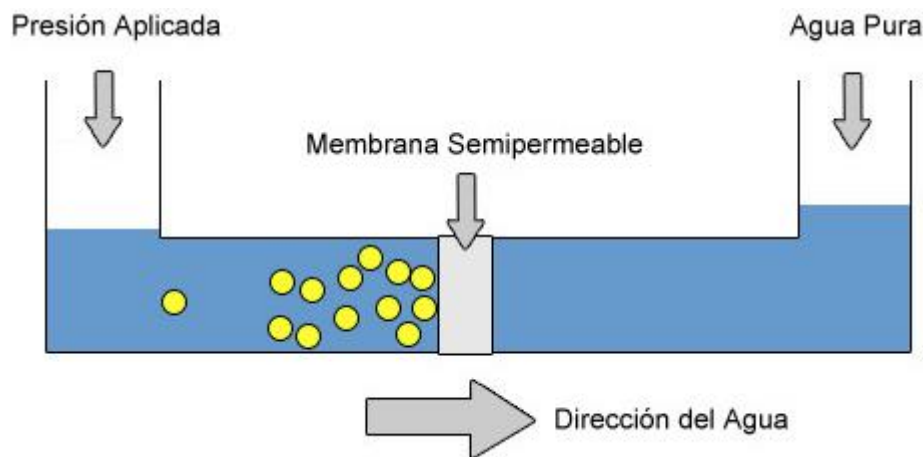


Figura 4.1. Procés de l'osmosi inversa[12]

És un mètode que dona molt bons resultats pel que fa a l'eliminació d'impureses de l'aigua però té l'inconvenient d'un alt consum energètic i per conseqüent un alt cost econòmic. Destacar també el problema del fouling. El fouling és la reducció del flux d'aigua degut a l'embrutiment de la membrana, per reduir-ho es requereix un pretractament de l'aigua i un manteniment de les membranes.

### 4.4. Intercanvi iònic amb resines

L'intercanvi iònic és un procés pel qual els ions presents en un material d'intercanvi, anomenat intercanviador iònic, són substituïts per uns altres ions que es troben a la dissolució. La reacció general d'intercanvi iònic és la que es mostra a continuació (Eq. 4.1.):



On R és l'intercanviador iònic, A són els ions presents a l'intercanviador iònic a l'inici i B són els ions que es troben a la dissolució que posteriorment s'intercanvien amb els ions A.

Els intercanviadors iònics solen ser resines d'intercanvi iònic, zeolites, montmoril·lonites... i poden ser catiónics, si intercanvien ions carregats positivament, aniònics si intercanvien ions carregats negativament o amfòters si poden intercanviar cations i anions al mateix moment.

Per a l'eliminació de metalls pesants s'utilitzen resines catióniques, ja que aquests es troben com a cations, amb una matriu de poliestirè amb grups funcionals complexants.

Cada intercanviador iònic té un màxim nombre de llocs carregats per gram d'intercanviador, això és conegut com la capacitat teòrica específica, d'aquesta capacitat dependrà l'eficiència de l'intercanvi.[13]

La selectivitat és una altra característica important dels intercanviadors d'ions, ja que es mostrarà més afí a l'intercanvi amb un cert ió que amb un altre. A continuació es mostra la taula 4.1. amb la selectivitat de la gran majoria de resines respecte els cations i anions.

<b>Cations</b>	$Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Hg^{2+}$
<b>Anions</b>	$CrO_4^{2-} > SO_4^{2-} > SO_3^{2-} > HPO_4^{2-} > CNS^- > CNO^- > NO_3^- > NO_2^- > Br^- > Cl^- > CN^- > HCO_3^- > HSiO_3^- > OH^- > F^-$

Taula 4.1. Selectivitat de les resines respecte ions

Un cop la resina es satura, ha intercanviat el màxim nombre d'ions possibles, es pot tornar a utilitzar si prèviament es regenera. La regeneració consisteix amb el rentat de la resina mitjançant una solució regeneradora per substituir els ions contaminants de la resina per una altra espècie i així poder reutilitzar la resina.

Els principals inconvenients d'aquest mètode són l'elevat cost degut al cost de les resines i al de la regeneració de les mateixes. D'altra banda un cop s'han regenerat s'obté un residu amb concentracions elevades del metall que s'ha de tractar com a residu perillós si no es pot reutilitzar.

## 4.5. Adsorció sobre carbó actiu

L'adsorció és un procés de separació on un solut present en un líquid o gas es separa i reté sobre la superfície d'un altre material, generalment sòlid. És un fenomen superficial.

El carbó actiu té un gran potencial d'adsorció de compostos orgànics i alguns inorgànics. Aquest mètode no està molt implantat a les indústries i s'utilitza més que res per l'eliminació de compostos orgànics i inorgànics residuals així com de metalls pesants d'una aigua prèviament tractada. Un cop el carbó actiu està saturat s'ha de regenerar per poder seguir amb el procés.[14]

L'inconvenient és l'elevat cost del carbó actiu, per aquest motiu es busquen altres materials per dur a terme l'adsorció però de menor cost, alguns d'ells es nombraran posteriorment.

En la figura 4.2. es pot observar la diferència entre l'intercanvi iònic i l'adsorció.

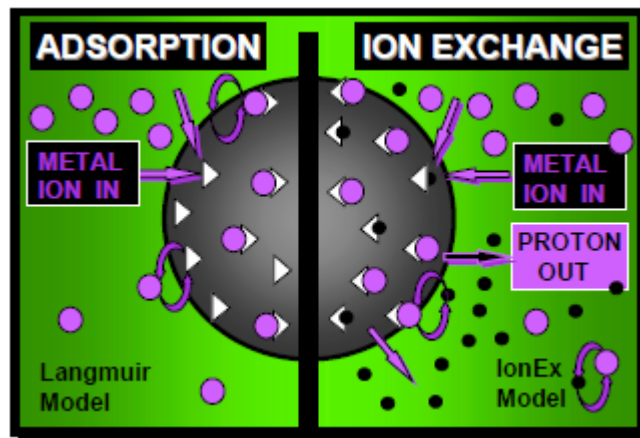


Figura 4.2. Diferència entre adsorció i intercanvi iònic[14]

## 4.6. Electrodiàlisi

L'electrodiàlisi és un mètode molt atractiu pel que fa a l'eliminació de les sals d'una aigua salada. Es basa en crear un potencial elèctric dins l'aigua salada, fent que els cations i els anions de la mateixa emigrin als seus respectius elèctrodes. Fet això, si es col·loquen membranes semipermeables al seu camí, els podrà retenir o deixar passar, depenent del tipus que sigui.

El que habitualment es sol fer es col·locar alternativament membranes catióniques (permeables a ions positius) i membranes anióniques (permeables a ions negatius), per tant la solució que es troba entre els elèctrodes es depura mentre que els ions no desitjats es concentren als compartiments adjacents, tal i com es mostra la figura 4.3.

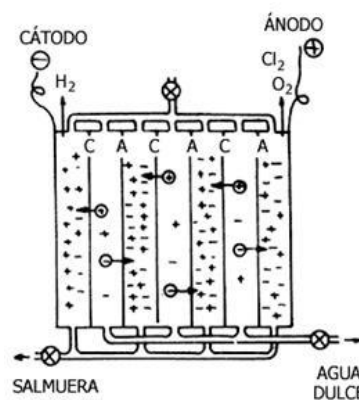


Figura 4.3. Funcionament de l'electrodiàlisi

## 4.7. Extracció amb dissolvents

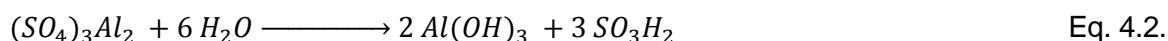
El tractament es basa en l'extracció del metall pesant, present en una aigua residual, per contacte amb un efluent contaminat amb un dissolvent orgànic no polar, d'aquesta manera els ions metàl·lics es traslladen a la fase orgànica formant un complex insoluble en aigua, seguidament es separa la fase orgànica de l'efluent no contaminat. Per poder recuperar el metall pesant i reutilitzar el dissolvent orgànic, aquest es posa en contacte amb una corrent aquosa. Aquest procés s'utilitza normalment quan les concentracions de metall són elevades.[10]

L'inconvenient més important és el cost pel consum de dissolvent i per la contaminació creuada de la corrent aquosa amb el dissolvent orgànic.

## 4.8. Coagulació – Floculació

Aquest tractament inclou dos processos, el de coagulació que ve seguit de la floculació. Aquests processos es basen en l'addició de coagulants i posteriorment floculants facilitant així l'aglutinació de les partícules en suspensió de l'aigua i d'altres substàncies dissoltes a l'aigua, pel seu posterior decantament i filtratge, per així poder-les eliminar i reduir la seva concentració.

La coagulació consisteix en la neutralització de les càrregues superficials mitjançant l'addició d'electròlits, com per exemple sulfat d'alumini, sulfat fèrric, sulfat ferrós, clorur fèrric o cal. Un exemple del seu funcionament seria el descrit a la reacció següent (Eq. 4.2.):



L' $Al^{3+}$  afegit neutralitza les càrregues negatives dels col·loides, fent així que l'hidroxid insoluble format els atrapi i permeti la seva decantació.

La floculació, consisteix en l'aglomeració de les partícules neutralitzades mitjançant la coagulació, formant flòculs que tendeixen a dipositar-se al fons dels recipients construïts per a aquest fi. També, igual que la coagulació, es porta a terme mitjançant l'addició de floculants, la majoria dels quals solen ser polímers sintètics d'alt pes molecular, com polielectròlits catiònics, poliacrilamides o poliacrilats.[15]

Tant el pH com el temps de contacte i com el gradient de velocitat són factors molt importants a l'hora de determinar quin dels reactius es l'òptim per realitzar un procés determinat. El punt òptim d'aquestes tres variables diferents només es pot determinar mitjançant assajos de coagulació i floculació a escala de laboratori que prèviament s'hagin realitzat. Una figura que exemplificaria aquest procés seria la figura 4.4.

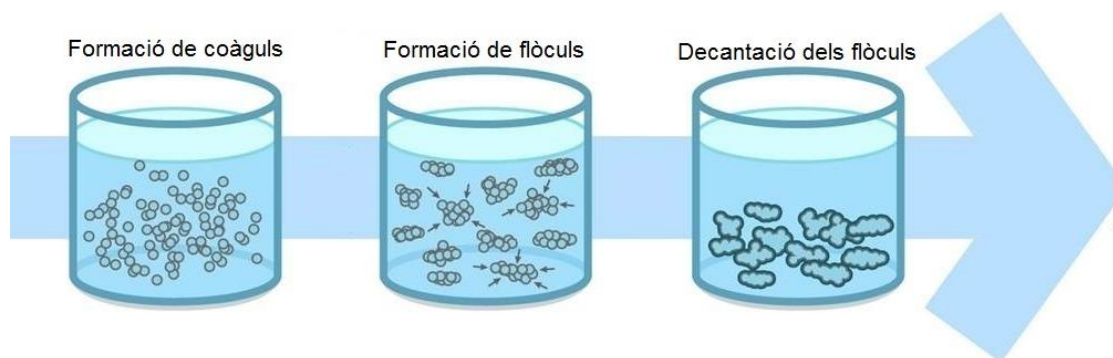


Figura 4.4. Funcionament del procés de coagulació – floculació[16]

## 4.9. Comparació entre tractaments per a l'eliminació de metalls pesants

Un cop s'han explicat els diversos tractaments convencionals de la indústria per a l'eliminació de metalls pesants d'aigües residuals es mostrarà la taula 4.2. amb el resum dels avantatges i inconvenients de tots aquests tractaments.

Tractament	Avantatges	Inconvenients
<b>Precipitació química</b>	Baix cost d'inversió Operació simple	Generació de fangs Costos del tractament de fangs
<b>Osmosi inversa</b>	Elevada eliminació Efluent pur (reciclatge)	Elevat consum energètic Embrutiment de la membrana Elevat cost
<b>Intercanvi iònic</b>	Sense generació de fangs Molt efectiu	Elevat cost de les resines Sensible a partícules
<b>Adsorció sobre carbó actiu</b>	Tecnologia convencional	Elevat cost del carbó actiu
<b>Electrodiàlisi</b>	Operació simple	Elevat consum energètic
<b>Extracció amb dissolvents</b>	Operació simple	Contaminació creuada
<b>Coagulació – Floculació</b>	Alta eficàcia d'eliminació	Generació de fangs

Taula 4.2. Comparació entre tractaments d'eliminació de metalls pesants.[9]

## 5. L'alternativa: Biosorció

### 5.1. Introducció

En els darrers anys l'interès sobre la recerca d'un nou mètode d'eliminació dels metalls pesants en aigües residuals contaminades ha augmentat. Els tractaments que estan implantats en les indústries, i comentats anteriorment, tenen la problemàtica que generen unes despeses econòmiques massa elevades i alguns cops fins i tot ineficients pel que fa a l'eliminació dels metalls a baixes concentracions.

Degut als fets citats, s'han realitzat investigacions relacionades amb una nova tecnologia, la biosorció. Aquest mètode ha donat bons resultats per a l'eliminació de contaminants d'aigües residuals, ja siguin orgànics o inorgànics. A més a més té l'avantatge que utilitza materials de baix cost en front els que utilitzen els mètodes tradicionals.

Aquest mètode presenta, a més a més, la possibilitat de recuperació del contaminant del material biosorbent i reutilització posterior d'aquest material, fet que encara disminueix més el cost del procés.[9]

### 5.2. Materials biosorbents

Existeixen una gran varietat de materials biosorbents, tots ells amb gran quantitat i de baix cost. N'hi ha de dos tipus segons el seu origen.

- Biomassa microbiana. Dins aquest grup es troben les algues, fongs i bacteris.
- Residus provinents de la indústria. Alguns d'aquests biomaterials són el marro del cafè, la rapa de raïm, l'os de l'oliva, residus de la indústria del te, closca d'arròs, fusta de papaia, entre d'altres.

A continuació es mostra la taula 5.1. amb biomaterials utilitzats com a sorbents i el metall d'estudi.

Biomaterial	Ions metàl·lics
Marro del cafè	Cd(II), Cr(VI), Ni(II)
Rapa de raïm	Cr(VI), Ni(II), Cd(II), Pb(II)
Os d'oliva	Cd(II), Pb(II), Cu(II), Ni(II)
Residus de la indústria del te	Cu(II), Cd(II)
Closca d'arròs	Cd(II), Pb(II)
Fusta de papaia	Cd(II), Cu(II)
Closca de cereal	Cd(II), Pb(II)
Closca de nou	Cd(II), Cr(VI)
Closca de coco	Cd(II)
Closca de cranc	Cu(II), Pb(II), Cr(VI)
Suro	Cu(II), Ni(II)
Escorça de sequoia	Cd(II), Pb(II), Hg(II)
Lignina	Zn(II)
Residu del mòlt de cigró	Cd(II), Pb(II)
Segó de blat	Pb(II)
Serrill de pi	Cd(II), Pb(II)
Tiges de gira-sol	Cr(VI), Cu(II), Zn(II), Cd(II)

Taula 5.1. Biomaterials i els ions metàl·lics objecte d'estudi (ref pfc Mònica Arnaiz)[17][18]

### 5.2.1. Caracterització del marro de cafè

El residu de marro de cafè (EC1) utilitzat en aquest projecte prové de la indústria de la Nestlé situada a Girona. El cafè és del tipus soluble i el residu data de la primavera del 2011.

El residu de marro de cafè conté una gran quantitat de compostos orgànics (àcids grassos, lignina, cel·lulosa i altres polisacàrids) degut als quals molts investigadors l'han utilitzat com a recurs per a diverses aplicacions. Algunes d'elles són la producció de biodièsel, com a font de sucres, com a precursor per a la producció de carbó actiu, com adob i com a biosorbent d'ions metàl·lics.

A continuació es mostra la taula 5.2. on es podrà observar la composició elemental d'aquest



residu.

Composició elemental (%)	EC1
C	57,16
H	7,17
N	1,18
Ràtios atòmics	
H/C	1,51
O/C	0,45
C/N	56,51
(O + N)/C	0,47
Grups àcids (mmol·g <sup>-1</sup> )	
Tots els grups	1,69
Grups carboxílics forts	0,56
Grups febles	0
Grups fenòlics	1,13

Taula 5.2. Anàlisi elemental, ràtios atòmic i grups àcids del residu de marro de cafè[19]

Com a resultat de l'anàlisi per cromatografia de gas i espectrometria de massa de l'extracció de diclorometà líquid del residu de marro de cafè, els components extrets inclouen hidrocarburs, àcids grassos, àcid benzoic i esteroides. Els principals compostos són àcids grassos amb un 88,1%. El rang d'aquests àcids grassos es troba entre C<sub>16</sub> i C<sub>22</sub>, el predominant és l'àcid n-hexadecanoic. També hi ha una quantitat menor d'alcans (<3%), àcid benzoic (<1,5%) i esteroides (<3%).[19]

### 5.3. Mecanisme de la biosorció

La biosorció consisteix en un procés d'adsorció que involucra una fase sòlida (sorbent) i una fase líquida que conté l'espècie a adsorbir (sorbat). Aquesta espècie té una alta afinitat amb el sorbent i és atreta cap a ell i lligada a ell. Aquest procés té lloc fins que s'arriba a un equilibri entre la quantitat d'espècie adsorbida i la porció restant a la fase líquida.[14]

Ara bé, es creu que el procés pel que l'espècie és adsorbida i retinuda sobre la fase sòlida és, probablement, degut a l'acció de diversos mecanismes que actuen simultàniament.

Aquest mecanisme són l'intercanvi iònic, l'adsorció química, la complexació i la precipitació.[17]

### Intercanvi iònic

Es tracta d'un mecanisme d'interacció electrostàtica degut a forces coulombianes d'atracció entre les partícules de la solució carregades elèctricament i la superfície del sòlid carregat amb càrrega oposada. La figura 5.1. representa un esquema d'aquest procés.

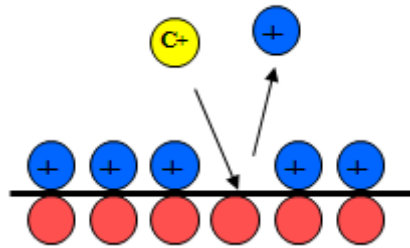


Figura 5.1. Intercanvi catiónic

Normalment es tracta d'un procés ràpid i reversible que depèn de la força iònica de l'aigua. Com més força iònica més competència entre els cations solubles pels llocs d'intercanvi de la superfície del sòlid. Es recorda la reacció d'intercanvi mostrada anteriorment.



La competència entre A i B es pot determinar mitjançant l'equació 5.2., la llei d'acció de masses.

$$K = \frac{A^+ \cdot [R]B}{B^+ \cdot [R]A} \quad \text{Eq. 5.2.}$$

On K es la constant d'intercanvi iònic.

### Adsorció química

El procés d'adsorció es pot representar mitjançant l'equació 5.3.



On  $\equiv SOH$  representa la quantitat de llocs de la superfície del sòlid no ocupats, R es la quantitat de l'ió que s'adsorbeix present a la dissolució i  $\equiv SOHR$  és la quantitat de llocs ocupats per l'ió adsorbit.

El coeficient  $K_d^m$  es defineix com un coeficient de repartició de l'ió R entre la fase sòlida i

líquida. L'equació d'aquesta constant és la 5.4.

$$K_d^m = \frac{[\equiv\text{SOHR}]}{[R]} \quad \text{Eq. 5.4.}$$

On  $[\equiv\text{SOHR}]$  és el nombre de mols de R adsorbits pel sòlid i  $[R]$  el nombre de mols de R que estan en equilibri amb la dissolució aquosa.

Normalment l'adsorció es defineix amb l'equació 5.5.

$$K_d = \frac{S}{C} \quad \text{Eq. 5.5.}$$

On S és la concentració analítica de l'ió adsorbit a la fase sòlida i C és la concentració analítica del sorbat a la solució.

$K_d$  implica un model d'adsorció lineal on es compleix que  $\equiv\text{SOH} > \equiv\text{SOHR}$  i que totes les superfícies del sorbent tenen la mateixa afinitat per a diferents espècies químiques del sorbat.

A més a més, no l'influeix la formació de complexos ni la dependència del pH.

### Complexació

En algunes ocasions que un sistema esdevingui més estable depèn de la formació de complexos solubles en medi aquós, augmentant la seva mobilitat i endarrerint la seva adsorció.

### Precipitació

Per últim la precipitació està associada a alguns microorganismes que poden produir substàncies que farien precipitar els elements tòxics acumulats al seu interior o al medi que els rodeja.[17] Quan dues o més espècies químiques poden interaccionar formant compostos insolubles, si el producte de les seves activitats és superior a la constant de solubilitat del sistema, precipitarà el compost. La figura 5.2. és un esquema del procés.

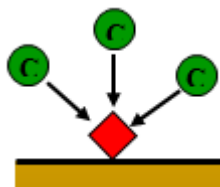


Figura 5.2. Precipitació

### 5.3.1. Adsorció en columnes

Pel que fa a l'adsorció en columnes, el rendiment global de les columnes de llit fix està relacionat amb la longitud i la forma de la zona d'intercanvi d'ions que succeeix durant l'adsorció i regeneració. Esta zona està entre la secció de la columna que està saturada amb el metall pesant i la secció que encara té biosorbent fresc. A mesura que la càrrega o regeneració del biosorbent avança, la zona es mou al llarg de la columna en la direcció del flux del líquid. Quan la zona de saturació adsorbent s'aproxima al final de la columna, la concentració del metall a la sortida augmenta i la vida útil de la columna acaba, aquest punt és el punt de ruptura i el temps al qual té lloc és el temps de servei de la columna. En aquest punt la columna encara no està saturada degut a la zona de transferència no saturada a l'interior. A continuació es mostra la figura 5.3. que explica aquest procés.

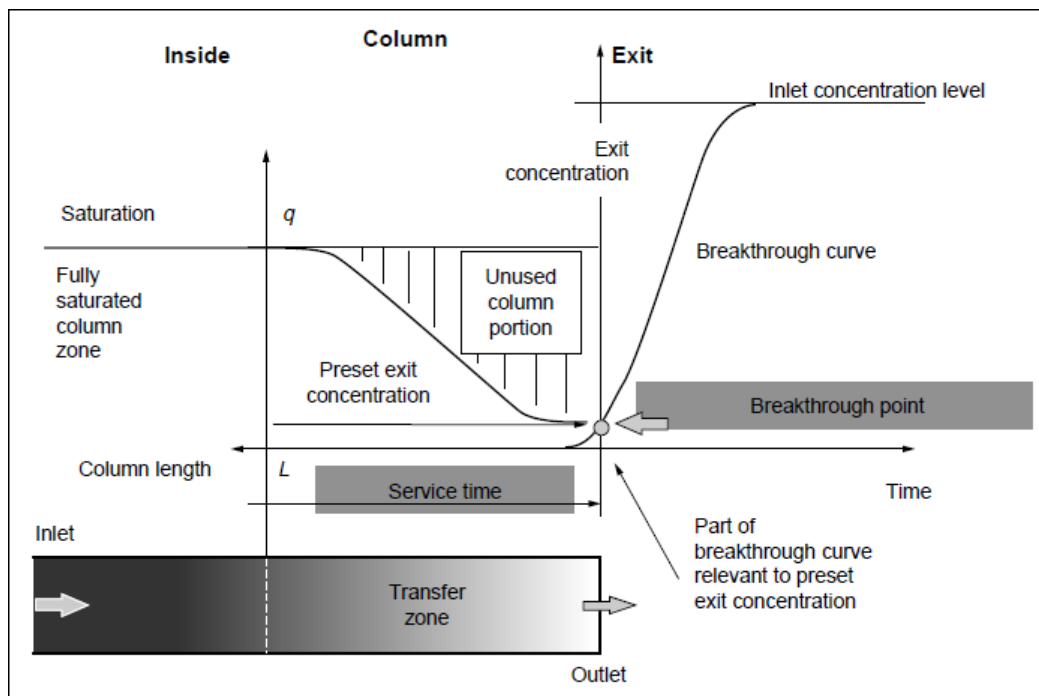


Figura 5.3. Procés d'adsorció del metall a la columna[20]

A continuació es mostrarà la figura 5.4. amb dos tipus de corbes de ruptura obtingudes en operacions en columna.

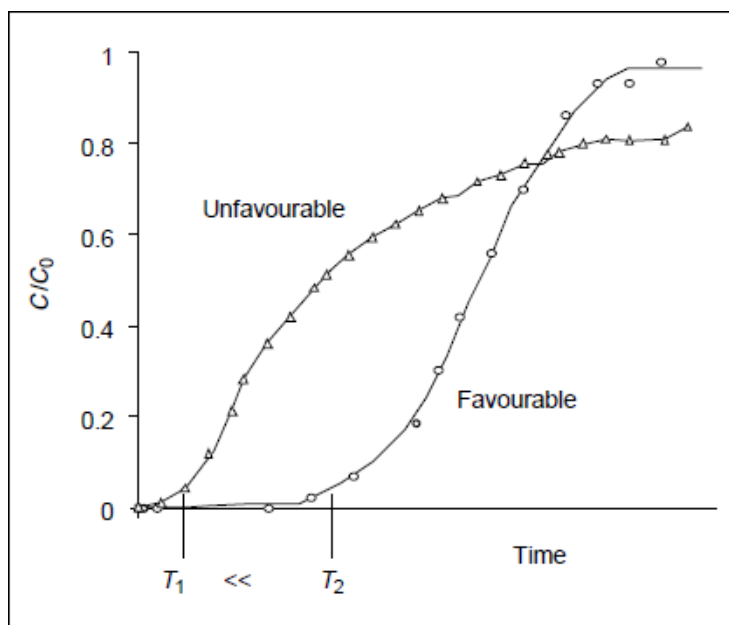


Figura 5.4. Corbes de ruptura obtingudes de l'operació de biosorció en columnes[20]

Hi ha dos tipus de corba de ruptura, una és favorable i l'altra desfavorable. Una corba de ruptura desfavorable és més plana, el que indica una zona de transferència amb molt malbaratament dins de la columna, mentre que una corba de ruptura favorable té un pendent més pronunciat el que indica una utilització eficaç del material biosorbent dins de la columna.[20]

## 5.4. Desorció

La desorció és el procés pel que el metall s'extreu del material biosorbent mitjançant un eluent, per exemple, àcid o EDTA en els casos de metalls divalents. Aquest procés permet la reutilització del biomaterial en processos posteriors i un efluent del metall contaminant que es podrà o bé reutilitzar o bé tractar com a residu.

Un cop s'ha dut a terme la desorció, si es vol valorar la seva eficiència es pot calcular mitjançant la relació quantitat del metall desorbit dividit per quantitat del metall adsorbit. Com més elevada sigui aquesta relació millor resultat s'obté i més cops es podrà reutilitzar el biomaterial.

## 6. Part experimental

### 6.1. Estudis previs

En anteriors projectes es van utilitzar residus vegetals per a l'eliminació i recuperació dels metalls Cd, Cu, Ni, Pb, Cr (III) i Cr (VI). Aquests estudis es van realitzar en discontinu i continu.

El marro de cafè, rapa de raïm i l'escorça de yohimbe van resultar ser biomaterials eficaços per l'eliminació de Cr (VI) mitjançant una reducció a Cr (III). El marro de cafè i rapa de raïm també van resultar eficaços per l'eliminació de Ni (II).

Aquest projecte és la continuació del projecte "VALÓRAME" amb referència CTM2005-07342-C02-02 on es va demostrar la possibilitat d'adsorció de metalls amb residus vegetals de rapa de raïm i marro de cafè com alternativa de baix cost.

Alguns dels resultats obtinguts amb marro de cafè, rapa de raïm i os d'oliva es mostren a les taules 6.1., 6.2. i 6.3.

<b>Ió metàl·lic</b>	<b>Q<sub>màx</sub> (mmol·g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Q<sub>màx</sub> (mg·g<sup>-1</sup>)</b>
Cr(VI)	0,644	33,49
Cu(II)	0,0214	1,36
Ni(II)	0,0199	1,17

Taula 6.1. Valors de la capacitat màxima d'adsorció (Q<sub>màx</sub>) segons ajust de Langmuir per a l'adsorció de Cr(VI), Cu(II) i Ni(II) a pH 3 sobre residu de marro de cafè en discontinu.[21]

<b>Ió metàl·lic</b>	<b>Q<sub>màx</sub> (mmol·g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Q<sub>màx</sub> (mg·g<sup>-1</sup>)</b>
Pb(II)	0,248	51,38
Ni(II)	0,181	10,62
Cu(II)	0,159	10,09
Cd(II)	0,248	27,87

Taula 6.2. Valors de la capacitat màxima d'adsorció (Q<sub>màx</sub>) segons ajust de Langmuir per a

l'adsorció de Pb(II), Ni(II), Cu(II) i Cd(II) a pH 6 sobre residu de rapa de raïm en  
discontinu.[22][23]

<b>Ió metàl·lic</b>	<b>Q<sub>màx</sub> (mmol·g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Q<sub>màx</sub> (mg·g<sup>-1</sup>)</b>
Pb(II)	0,0447	9,26
Ni(II)	0,0363	2,13
Cu(II)	0,0319	2,02
Cd(II)	0,0688	7,73

Taula 6.3. Valors de la capacitat màxima d'adsorció (Q<sub>màx</sub>) segons ajust de Langmuir per a  
l'adsorció de Pb(II), Ni(II), Cu(II), i Cd(II) a pH 5,5 sobre residu d'os d'oliva en discontinu.[24]

## 6.2. Objectius de l'experimentació

Els objectius de l'experimentació són, principalment, dos. El primer és la caracterització del residu mitjançant la determinació del punt de càrrega zero i un anàlisi FTIR.

L'altre objectiu consisteix en determinar la capacitat màxima de retenció del Ni(II) per part del residu de marro de cafè mitjançant experiments amb columna on s'ha variat la concentració inicial de níquel i la quantitat de residu a la columna, mantenint pH i cabal el més constant possible.

## 6.3. Metodologia general

### 6.3.1. Reactius, dissolucions, material i equips

Reactius:

- HCl 37% Químicament Pur de la marca PANREAC QUÍMICA S.A.
- HNO<sub>3</sub> 65% Químicament Pur de la marca PANREAC QUÍMICA S.A.
- Tampó dissolució pH 7,00 Marca CRISON.
- Tampó dissolució pH 4,01 Marca CRISON.
- NaOH sòlid de la marca PANREAC QUÍMICA S.A.

- NaCl sòlid de la marca PANREAC QUÍMICA S.A.
- Aigua destil·lada.
- Marro de cafè, mida de partícula 0,5 - 1 mm, provinent de la Universitat de Girona.
- Patró de níquel de  $1000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  de la marca FLUKA.

Banys gastats de níquel procedents de l'empresa Fages & Bosch (annex B):

- M1, provinent de banys gastats de recobriment de níquel químic.
- M2, provinent de banys gastats de recobriment de níquel electrolític.

Material i equips:

- Material volumètric general de laboratori químic.
- Micropipetes (100-1000  $\mu\text{l}$ , 0,5 – 5 ml).
- Tubs de mostres de 10 cm d'altura x 1,5 cm de diàmetre.
- Tubs de mostres de 10 cm d'altura x 1 cm de diàmetre.
- Tubs flexibles de Tefló.
- Tubs per a la bomba peristàltica, 0,8 mm de diàmetre.
- Columna Omnifit (100 mm d'altura x 10 mm de diàmetre interior).
- Xeringa de plàstic (utilitzada com a columna gran, 10 cm d'altura X 2,8 cm de diàmetre interior).
- Filtres per a columnes Omnifit.
- Llana de vidre.
- Col·lector de fraccions ISCO model Cygnet.
- Bomba peristàltica WILSON model MINIPULS de 4 canals.
- Agitador Model AGIMATIC-E.
- Bany d'ultrasons SELECTA model ULTRASONS-H



- Forn P-SELECTA.
- pH-metre Basic 20, CRISON.
- Balança de precisió UW 620H
- Espectrofotòmetre d'infraroigs de transformada de Fourier (FTIR), marca JASCO, model 4100.
- Espectrofotòmetre d'absorció atòmica VARIAN model SPECTRAA.50B.
- Làmpada de càtode buida de níquel VARIAN

### **6.3.2. Caracterització del marro de cafè**

#### **6.3.2.1. Punt de càrrega zero**

El punt de càrrega zero és el valor de pH pel que la superfície del marro té la mateixa càrrega positiva que negativa. El marro de cafè té càrrega neta negativa a la superfície quan els valors de pH són superiors al punt de càrrega zero, fet que facilita la interacció amb espècies de metall positives, mentre que té càrrega neta positiva a la superfície quan els valors de pH són inferiors al punt de càrrega zero, facilitant la interacció amb espècies negatives. [25]

La determinació del punt de càrrega zero es va fer utilitzant la metodologia per immersió IT. En un estudi anterior el punt de càrrega zero del marro de cafè es va trobar al voltant d'un valor de pH de 3,9. [25]

Primerament es van pesar 0,1 grams de marro de cafè a cada un dels vuit tubs a analitzar. Es van preparar 500 ml d'una dissolució electrolítica de NaCl 0,1 M i amb HCl al 37% es va acidificar fins un pH pròxim a 1, sempre amb agitació per homogeneïtzar la dissolució. A continuació, mitjançant NaOH 5, 1 o 0,1 M, depenent de la rapidesa del canvi de pH, es va augmentar el pH de la dissolució fins obtenir el rang de valors desitjat. Cada cop que s'obtenia un valor de pH desitjat s'anotava, es pipetejaven 20 ml de la dissolució i s'introduïen en cada un dels tubs que contenien el marro de cafè. En total es van pipetejar vuit mostres, quatre mostres amb un pH superior al valor del punt de càrrega zero teòric i quatre amb un valor de pH inferior. Posteriorment aquests tubs s'agitaren durant 24 hores.

Finalment, un cop transcorregudes aquestes 24 hores, es va filtrar una petita quantitat de mostra per mesurar el pH. Amb el pH inicial i final es va calcular la variació de pH i a partir d'aquestes dades es va obtenir el punt de càrrega zero.

### 6.3.2.2. Espectroscòpia FTIR

L'anàlisi per espectroscòpia d'infraroig amb transformada de Fourier, FTIR, es va realitzar per determinar de manera qualitativa els grups funcionals del residu implicats en el procés. Aquest anàlisi es va realitzar per dues mostres, una és el residu de marro de cafè inicial i l'altra després d'estar en contacte amb una dissolució de níquel de concentració inicial 54 mg/l. Les mostres es van assecar a l'estufa a 50°C i durant 24 hores.

### 6.3.3. Metodologia de l'adsorció amb columna

Primerament es pesa la quantitat de marro de cafè necessària per a l'experiment. Depenent de l'experiment aquesta quantitat està sobre 2,75; 5 o 8 grams. Un cop pesada aquesta quantitat, s'introdueixen en un vas de precipitat amb aigua i s'agita durant 24 hores per evitar que el marro suri.

Un cop passades aquestes 24 hores i realitzades les connexions necessàries entre la bomba peristàltica, la columna o xeringa (depèn de l'experiment) i el col·lector de mostres mitjançant els tubs flexibles de Tefló i els tubs de la bomba s'ha d'introduir el marro de cafè dins de la columna. El muntatge depèn de si la columna utilitzada és una columna Omnifit o una xeringa.

Tenint en consideració que el sentit de circulació respecte la columna és ascendent per evitar camins de pas preferencial es procedeix a la preparació de la mateixa. El marro de cafè s'introduirà dins la columna sempre i quan hi hagi un llit d'aigua destil·lada. Si la columna és una columna Omnifit els filtres es netegen amb ultrasons després de cada experiment, en canvi, si la columna és una xeringa, aquests filtres són substituïts per llana de vidre, que també és introduïda dins de la xeringa quan hi ha un llit d'aigua destil·lada per evitar bombolles d'aire. Aquesta llana de vidre no es pot reutilitzar.

Un cop la columna està plena amb el marro de cafè, es deixa passar aigua destil·lada durant 24 hores per netejar el sòlid i evitar que les mostres surtin amb un color marronós. Això és d'importància per als anàlisis per absorció atòmica ja que l'aparell és molt sensible a les solucions "brutes".

Per determinar el cabal que circula pel circuit es pesa un vas de precipitats buit. Es recull l'aigua al final del circuit durant 2 minuts, es torna a pesar el vas i es calcula el cabal amb  $\text{ml}\cdot\text{h}^{-1}$ . Per regular el cabal s'ha de modificar la bomba peristàltica i l'èmbol, si es treballa amb la xeringa, fins ajustar-lo sobre uns 9,5 – 11  $\text{ml}\cdot\text{h}^{-1}$ .

Finalment es fa passar la dissolució de metall, prèviament modificant el pH fins un valor de 5,5 – 6 i es recullen aproximadament 5 ml a cada tub del col·lector durant 24 hores per analitzar el metall en els tubs i el pH. El valor de pH 5,5 - 6 s'ha demostrat en anteriors

estudis que és el pH òptim de retenció del metall en residus similars mentre que a pH superiors el níquel pot precipitar en forma de  $\text{Ni}(\text{OH})_{(\text{s})}$ . A l'annex A es pot veure el diagrama de fraccions a les concentracions extremes utilitzades, aquests diagrames s'han obtingut amb el programa Medusa.

A continuació es mostren tres imatges, una és l'esquema del muntatge experimental (Figura 6.1.), una altra és la columna Omnifit (Figura 6.2.) que s'ha utilitzat als experiments i per últim el muntatge experimental amb la xeringa com columna (Figura 6.3.).

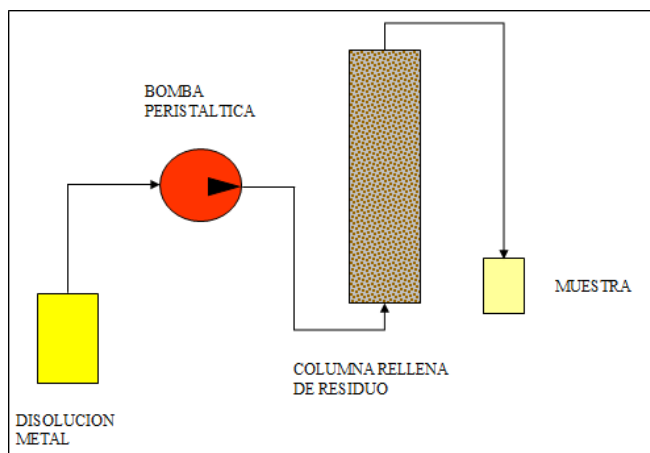


Figura 6.1. Esquema del muntatge experimental



Figura 6.2. Columna Omnifit



Figura 6.3. Muntatge experimental

### 6.3.4. Models matemàtics teòrics

Les dades obtingudes experimentalment s'han ajustat a 3 models: model de Thomas, model BDST i model de Yoon-Nelson.

#### 6.3.4.1. Model de Thomas

El model de Thomas s'utilitza freqüentment per estimar la capacitat màxima d'adsorció i predir les corbes de ruptura, assumint la cinètica de les reaccions reversibles de segon ordre i la isoterma de Langmuir. El model de Thomas és el donat per l'equació 6.1.[26]

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_{Th} \cdot q_0 \cdot m}{Q} - \frac{k_{Th} \cdot C_0 \cdot V}{Q} \quad \text{Eq. 6.1.}$$

On:

$C_0$  és la concentració inicial de metall ( $\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ )

$C$  és la concentració de la mostra que correspon al volum  $V$  ( $\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ )

$K_{Th}$  és la constant de Thomas ( $\text{ml} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )

$q_0$  és la capacitat d'adsorció ( $\text{mg Ni/g sòlid}$ )

$m$  és la massa d'adsorbent a la columna (g)

$Q$  és el cabal ( $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ )

$V$  és el volum total tractat (ml)

La representació de  $\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right)$  en front el volum d'eluent resulta una línia recta on  $\frac{k_{Th} \cdot q_0 \cdot m}{Q}$  és la ordenada a l'origen i  $-\frac{k_{Th} C_0}{Q}$  és el pendent. A partir d'aquí  $k_{Th}$  i  $q_0$  poden ser deduïts.

Finalment l'equació de la corba de ruptura és representat per l'equació 6.2.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th} \cdot C_0}{Q} - \frac{k_{Th} \cdot C_0 \cdot V}{Q}\right)} \quad \text{Eq. 6.2.}$$

#### 6.3.4.2. Model BDST

El model BDST (Bed Depth Service Time) dóna una idea de la relació entre el temps de l'experiment i l'altura d'adsorbent dins de la columna. L'objectiu d'aquest model és l'anomenat temps de servei de la columna, que és el moment al qual comença a sortir el níquel. L'equació que descriu aquest model es mostra a la equació 6.3.[26]

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{N_0 \cdot h \cdot k_{BDST}}{u} - k_{BDST} \cdot C_0 \cdot t \quad \text{Eq 6.3.}$$

On:

$C_0$  és la concentració inicial de metall ( $\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ )

$C$  és la concentració de la mostra que correspon al temps  $t$  ( $\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ )

$N_0$  és la capacitat d'adsorció ( $\text{mg metall} \cdot \text{l}^{-1}$ )

$h$  és l'altura del llit (cm)

$K_{BDST}$  és la constant de BDST ( $\text{ml} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )

$u$  és la velocitat d'abastiment ( $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ )

$t$  és el temps de servei fins la saturació de la columna (min)

La representació de  $\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right)$  en funció del temps és una recta amb l'ordenada a l'origen igual a  $\frac{N_0 \cdot h \cdot k_{BDST}}{u}$  i el pendent igual a  $-k_{BDST} \cdot C_0$ . A partir d'aquí es pot obtenir la constant  $k_{BDST}$  i la capacitat d'adsorció  $N_0$ .

Finalment l'equació de la corba de ruptura segueix l'equació 6.4.

$$\frac{C_{BDST}}{C_0} = \frac{N_0 \cdot h \cdot k_{BDST}}{1 + \exp\left(\frac{N_0 \cdot h \cdot k_{BDST}}{u} - k_{BDST} \cdot C_0 \cdot t\right)} \quad \text{Eq. 6.4.}$$

#### 6.3.4.3. Model de Yoon-Nelson

Aquest model suposa que el decrement de la probabilitat de cada adsorbat a ser adsorbit és proporcional a la probabilitat de la seva adsorció i ruptura a l'adsorbent. Aquest model permet calcular el temps pel qual la columna està saturada al 50%. El model de Yoon-Nelson és representat per l'equació 6.5.[26]

$$\ln \frac{C}{C_0 - C} = k_{YN} \cdot t - t_{1/2} \cdot k_{YN} \quad \text{Eq. 6.5.}$$

On:

$C$  és la concentració a la mostra al temps  $t$  ( $\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ )

$C_0$  és la concentració inicial de metall ( $\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ )

$k_{YN}$  és la constant de Yoon-Nelson ( $\text{min}^{-1}$ )

$t$  és el temps de servei fins la saturació de la columna (min)

$t_{1/2}$  és el temps necessari per arribar al 50% de saturació de la columna (min)

La representació de  $\ln \frac{C}{C_0 - C}$  en funció del temps dóna una recta amb l'ordenada a l'origen igual a  $-t_{1/2} \cdot k_{YN}$  i pendent  $k_{YN}$ . A partir d'aquí és pot deduir  $k_{YN}$  i  $t_{1/2}$ .

Finalment la corba de ruptura d'aquest model està representada per l'equació 6.6.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\exp(k_{YN} \cdot t - t_{1/2} \cdot k_{YN})}} \quad \text{Eq. 6.6.}$$

### 6.3.5. Metodologia de la desorció en columna

Un cop s'han recollit totes les mostres de l'adsorció, es fa passar aigua destil·lada pel circuit durant 24 hores per netejar-lo i assegurar que no hi ha metall ni a la columna ni als circuits, es comprova mesurant el pH. Posteriorment, es fa circular HCl 0,1M, per dur a terme la desorció. S'utilitza HCl perquè en estudis anteriors s'havia vist que funcionava correctament, possiblement degut a dos factors que poden ocórrer de manera simultània. El primer és la possibilitat d'intercanvi dels protons ( $H^+$ ) pel  $Ni^{2+}$  retint al residu i el segon és que el  $Ni^{2+}$  pot formar complexos amb el clorur i per tant desplaçar-lo amb l'eluent. Finalment es recullen aproximadament 3 ml de mostra als tubs del col·lector i s'analitza posteriorment el metall als tubs.

### 6.3.6. Metodologia dels anàlisis de níquel

Es van dur a terme dos tipus d'anàlisis. Les tres primeres series de mostres s'han analitzat amb ICP-MS a la Universitat de Barcelona (UB) i la resta amb espectrometria d'absorció atòmica al departament d'Enginyeria Química de la E.T.S.E.I.B.(UPC), utilitzant el espectrofotòmetre d'absorció atòmica amb làmpada de càtode buida de níquel.

Primerament és necessari preparar patrons de níquel per calibrar l'aparell. Els patrons utilitzats van ser de 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 i 40 ppm a partir de la dissolució de 100 ppm de níquel. Un cop passats els patrons i traçada la recta de calibratge es poden analitzar les mostres, sempre passant aigua destil·lada entre cada mostra. La longitud d'ona seleccionada per tots als anàlisis ha estat de 341,5 nm.

L'aparell s'embruta fàcilment, per aquest motiu és necessari passar  $HNO_3$  al 5% un cop finalitzat l'anàlisi i en alguns casos ha estat necessari desmuntar l'aparell i netejar les peces amb ultrasons.

## 6.4. Resultats dels experiments

### 6.4.1. Punt de càrrega cero

Un cop analitzades les mostres es van obtenir els següents resultats que es mostren a la taula 6.4. i a la figura 6.4.

Tub	massa marro (g)	pH inicial	pH final	$ \Delta\text{pH} $
1	0,1	1,2	1,37	0,17
2	0,1	2,01	2,02	0,01
3	0,1	2,75	2,74	0,01
4	0,1	3,29	3,33	0,04
5	0,1	4,61	4,15	0,46
6	0,1	5,45	4,22	1,23
7	0,1	6,16	4,27	1,89
8	0,1	7,08	4,44	2,64

Taula 6.4. Dades experimentals per a la determinació del punt de càrrega cero del marro de cafè

Per determinar el valor del punt de càrrega cero s'ha representat el valor absolut de la diferència de pH en front el valor de pH inicial de cada mostra.

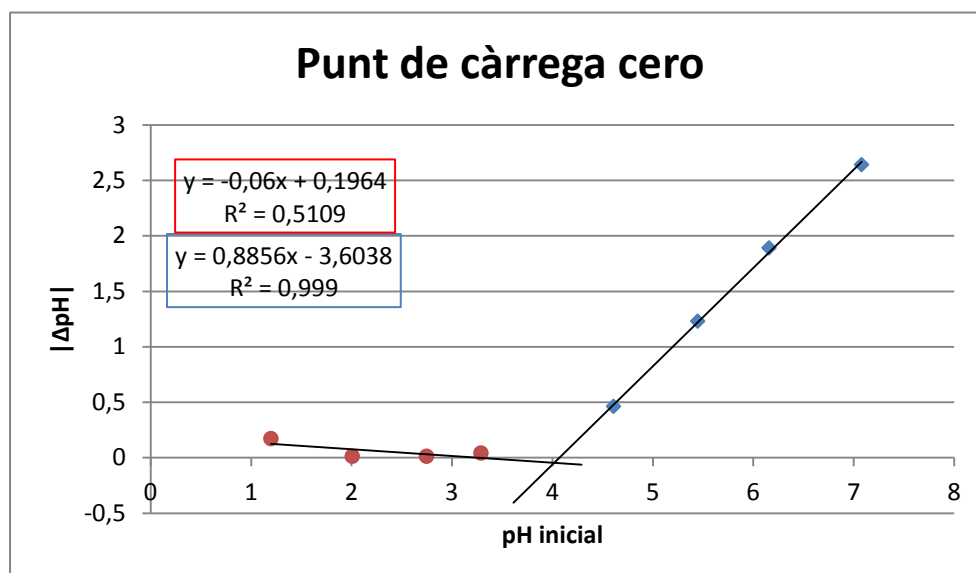


Figura 6.4. Determinació del punt de càrrega cero del marro de cafè

Per calcular el valor de pH del punt de càrrega zero s'ha calculat la intersecció de les línies de tendència de les dues zones de pH. (Eq. 6.6.)

$$-0,06x + 0,1964 = 0,8856x - 3,6038 \quad \text{Eq. 6.6.}$$

El valor que s'obté és 4,02 aproximadament. Si es compara aquest valor amb el citat anteriorment, es pot concloure que és força semblant ja que l'error no supera el 5%. L'experiment es va realitzar per duplicat i els resultats obtinguts són força semblants.

També comentar el valor de la  $R^2$  de la línia de tendència de la zona de pH més àcida. El mètode utilitzat no funciona del tot bé per a valors de pH tan àcids, només és necessari comparar els valors de  $R^2$  de les dues zones de pH per observar la diferència entre ells.

Bibliogràficament, a pH àcids l'adsorció dels metalls divalents sempre ha estat molt baixa. Això pot ser degut a quatre factors: **[25]**

- Repulsió entre la càrrega positiva del sorbent i dels cations metàl·lics.
- Competència entre els protons i els cations metàl·lics pels espais actius del sorbent.
- Baixa formació de complexos amb els ions metàl·lics degut a la protonació dels grups funcionals de la superfície.
- Una combinació d'aquests factors.

#### 6.4.2. Espectroscòpia FTIR

A la figura 6.5. es poden observar dos espectres de FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), un per a la mostra de marro de cafè abans de ser utilitzada per a l'adsorció de metall i un altre després del procés i així poder observar la diferència



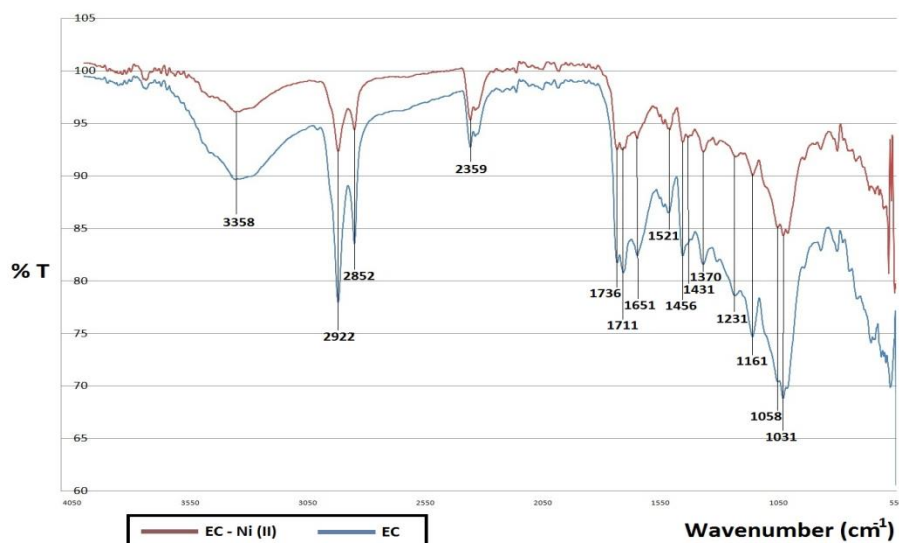


Figura 6.5. Anàlisi FTIR del residu de marro de cafè abans i després del procés d'adsorció del bany gastat de Ni(II)

L'espectre es pot dividir en quatre zones: les bandes d'hidroxil -OH ( $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ ), les bandes de  $\text{CH}_2$  i  $\text{CH}_3$  ( $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ ), les bandes de grups carbonils  $\text{C=O}$  ( $1550 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ ) i la regió d'empremta digital ( $<1500 \text{ cm}^{-1}$ ) on no està clar l'assignació dels pics degut a les complexes interaccions dels sistemes de vibració.

Els pics observats a  $1031$ ,  $1161$  i  $1231 \text{ cm}^{-1}$  són atribuïts a components de la lignina, en aquest cas al guayacil i la banda a  $1456$  i  $1521 \text{ cm}^{-1}$  és deguda a la deformació metoxi i a la vibració de l'esquelet aromàtic, respectivament. Les localitzades a  $1711$  i  $1736 \text{ cm}^{-1}$  són degudes a la vibració dels  $\text{C=O}$  presents als grups carboxils. Bandes característiques d'unitats de cel·lulosa es troben a  $1058 \text{ cm}^{-1}$ , corresponent a la vibració de l'esquelet de  $\text{C-O-C}$  de la piranosa, i  $1376 \text{ cm}^{-1}$ , atribuït a la flexió del  $\text{O-H}$ . [19]

La tendència general que s'observa degut al contacte del residu amb la dissolució de níquel és una disminució de la intensitat de les bandes de grups oxigenats. També s'observa una disminució de les bandes d'àcids grassos ( $2852$  i  $2922 \text{ cm}^{-1}$ ) així com dels grups hidroxils ( $3358 \text{ cm}^{-1}$ ), aquest fet pot ocórrer perquè aquest grups funcionals poden estar implicats en el procés d'adsorció del níquel

#### 6.4.3. Experiments d'adsorció del Níquel

A les taules 6.5. fins 6.12. es mostren els resultats d'adsorció del níquel per als diferents muntatges i concentracions inicials de níquel als banyats gastats. Es mostra el temps de servei, el volum de la dissolució, la concentració de níquel a la sortida i el pH a la sortida.

A les figures 6.6 fins 6.13 es poden observar les corbes de ruptura obtingudes per a cada

experiment realitzat.

Els tres primers experiments són amb una columna de tipus Omnifit (10mm de diàmetre intern/100 mm de longitud) amb els dos tipus de banys gastats de Ni(II), tipus químic (M2) (exp 1) i tipus electrolític (M1) (exp 2 i 3). L'objectiu era comprovar amb quin bany s'aconseguien majors retencions de metall sobre el residu.

**- Experiment 1: 555 mg·l<sup>-1</sup> Ni (II) bany químic M2, una columna Omnifit (10mm/100mm)**

Mostra	Temps (min)	Volum (ml)	Cs (mg/l)	pH final
M1	36	5,79	513,51	5,175
M2	72	11,58	514,57	5,173
M3	108	17,37	533,32	5,216
M4	144	23,16	536,98	5,238
M5	180	28,95	530,46	5,248
M6	216	34,74	539,87	5,251
M7	252	40,53	537,25	5,259
M8	288	46,32	544,78	5,255
M35	1260	202,65	553,5	5,22
M37	1332	214,23	553,77	5,206
M40	1440	231,6	552,75	5,206

Taula 6.5.. Resultats de l'adsorció de  $C_0 = 555 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  Ni (II)  $\text{pH}_0 = 5,3$  amb una columna omnifit, cabal:  $9,65 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ , 2,0 grams de marro de cafè i bany de Ni M2 (bany químic). Cs: concentració de Ni(II) a la sortida de la columna

A la figura 6.6. es mostra la corba de ruptura obtinguda en aquest experiment.

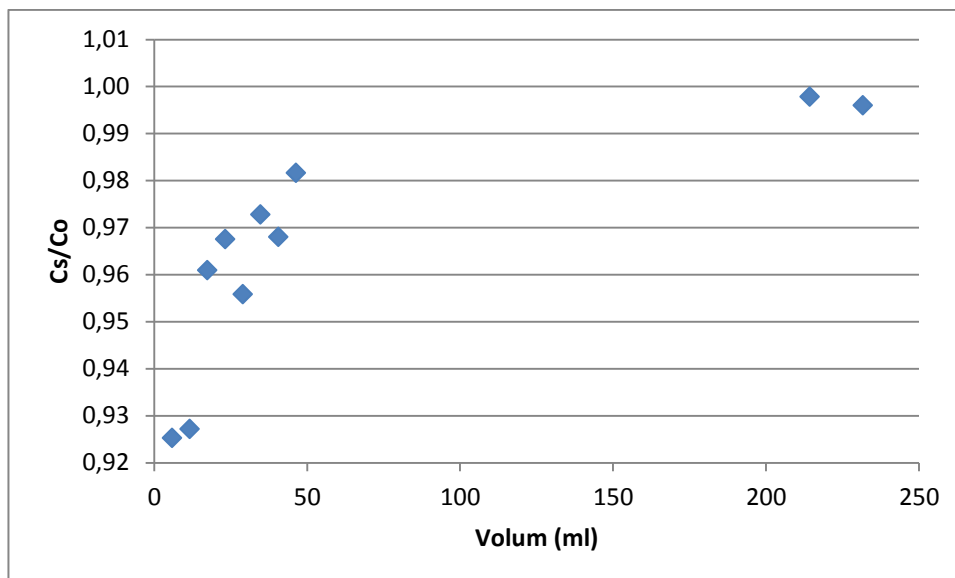


Figura 6.6.  $C_s/C_0$  en front del volum d'eluent.  $C_0 = 555 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  Ni (II)  $\text{pH}_0 = 5,3$  amb una columna ominifit, cabal:  $9,65 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ , 2,0 grams de marro de cafè i bany de Ni M2 (bany químic).

- Experiment 2:  $556 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  Ni (II) bany electrolític M1, una columna Omnifit (10mm/100mm)

Mostra	Temps (min)	Volum (ml)	Cs (mg/l)	pH final
M42	38	6,17	269,58	3,706
M43	76	12,34	477,55	3,548
M44	114	18,51	479,37	3,54
M45	152	24,68	496,05	3,565
M47	228	37,02	503,89	3,555
M48	266	43,19	502,40	3,566
M50	342	55,53	496,71	3,598
M51	380	61,7	499,82	3,596
M52	418	67,87	504,51	3,628
M54	494	80,21	504,97	3,655
M56	570	92,55	498,39	3,682
M59	684	111,06	502,33	3,736
M61	760	123,4	507,19	3,752
M64	874	141,91	510,38	3,884
M65	912	148,08	508,62	3,904
M67	988	160,42	507,21	3,925

<b>M70</b>	1102	178,93	512,77	3,937
<b>M74</b>	1254	203,61	510,14	3,952
<b>M77</b>	1368	222,12	511,75	3,971
<b>M79</b>	1444	234,46	516,20	3,98

Taula 6.6. Resultats de l'adsorció de  $C_0 = 556 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  Ni (II)  $\text{pH}_0 = 6,8$  amb una columna ominifit, cabal:  $9,74 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$ , 2,753 grams de marro de cafè i bany de Ni M1 (bany electrolític).

Cs: concentració de Ni(II) a la sortida de la columna

A la figura 6.7. es mostra la corba de ruptura obtinguda en aquest experiment.

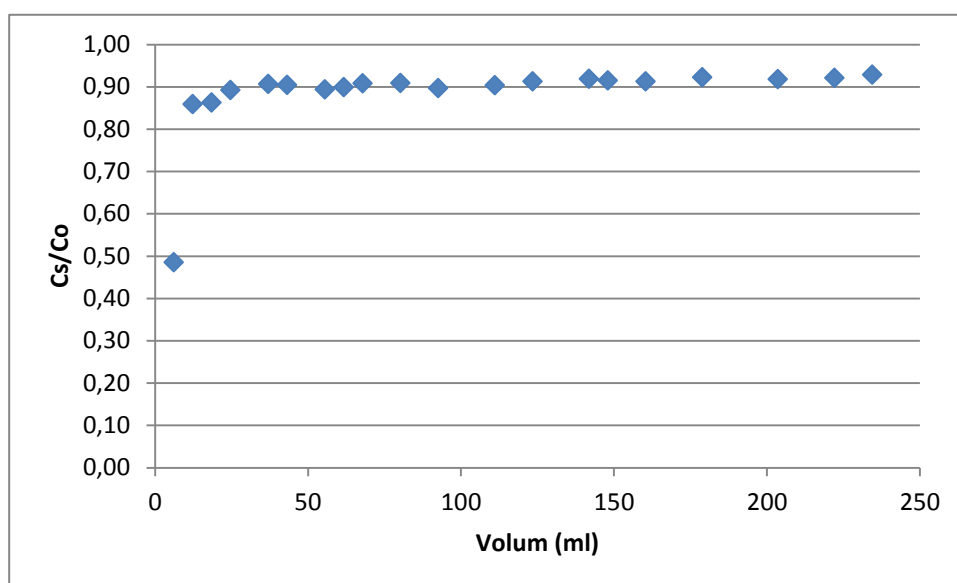


Figura 6.7.  $C_s/C_0$  en front del volum d'eluent.  $C_0 = 556 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  Ni (II)  $\text{pH}_0 = 6,8$  amb una columna ominifit, cabal:  $9,74 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$ , 2,753 grams de marro de cafè i bany de Ni M1 (bany electrolític).

- **Experiment 3:**  $49,84 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  Ni (II) bany electrolític M1, una columna Omnifit (10mm/100mm)

Mostra	Temps (min)	Volum (ml)	Cs (mg/l)	pH final
<b>M81</b>	38	6,11	2,02	4,57
<b>M83</b>	114	18,33	37,79	3,82
<b>M85</b>	190	30,55	43,95	3,83
<b>M88</b>	304	48,88	45,81	3,824
<b>M91</b>	418	67,21	46,45	3,885
<b>M96</b>	608	97,76	46,66	3,946

<b>M100</b>	760	122,2	45,77	4,033
<b>M103</b>	874	140,53	46,15	4,032
<b>M109</b>	1102	177,19	47,45	4,073
<b>M112</b>	1216	195,52	47,02	4,077
<b>M114</b>	1292	207,74	47,93	4,06
<b>M117</b>	1406	226,07	48,59	4,111

Taula 6.7. Resultats de l'adsorció de  $C_0 = 49,84 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  Ni (II)  $\text{pH}_0 = 5,7$  amb una columna ominfit, cabal:  $9,65 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ , 2,75 grams de marro de cafè i bany de Ni M1 (bany electrolític).

Cs: concentració de Ni(II) a la sortida de la columna

A la figura 6.8. es mostra la corba de ruptura obtinguda en aquest experiment.

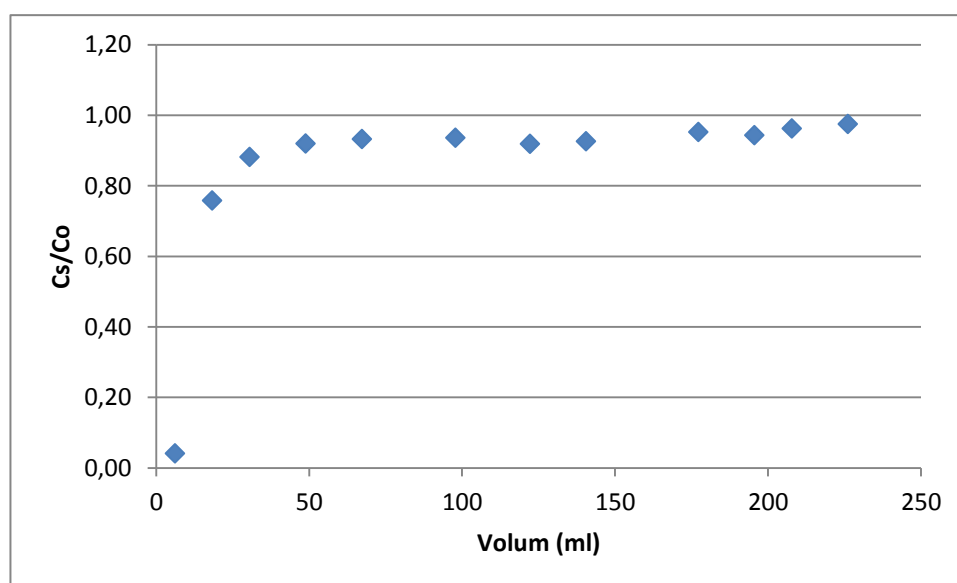


Figura 6.8.  $C_s/C_0$  en front del volum.  $C_0 = 49,84 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  Ni (II)  $\text{pH}_0 = 5,7$  amb una columna ominfit, cabal:  $9,65 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ , 2,75 grams de marro de cafè i bany de Ni M1 (bany electrolític).

- **Experiment 4:  $54 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  Ni (II) bany electrolític M1, dues columnes Omnifit (10mm/100mm) en sèrie**

<b>Mostra</b>	<b>Temps (min)</b>	<b>Volum (ml)</b>	<b>Cs (mg/l)</b>	<b>pH final</b>
<b>M1</b>	25	3,96	8,13	4
<b>M2</b>	50	7,92	21,76	3,86
<b>M3</b>	75	11,88	32,08	3,85
<b>M4</b>	100	15,84	43,48	3,82
<b>M5</b>	125	19,8	49,73	3,83

<b>M6</b>	150	23,76	49,11	3,84
<b>M7</b>	175	27,72	50,52	3,84
<b>M8</b>	200	31,68	51,61	3,81
<b>M14</b>	350	55,44	51,3	3,87
<b>M20</b>	500	79,2	51,77	3,77
<b>M26</b>	650	102,96	52,08	3,77
<b>M37</b>	925	146,52	52,23	3,82
<b>M47</b>	1175	186,12	51,92	3,88
<b>M55</b>	1375	217,8	52,39	3,98

Taula 6.8. Resultats de l'adsorció de  $C_0 = 54 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  Ni (II)  $\text{pH}_0 = 6,14$  amb dues columnes ominfit en sèrie, cabal:  $9,27 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ , 5,242 grams de marro de cafè i bany de Ni M1 (bany electrolític).  $C_s$ : concentració de Ni(II) a la sortida de la columna

A la figura 6.9. es mostra la corba de ruptura obtinguda en aquest experiment.

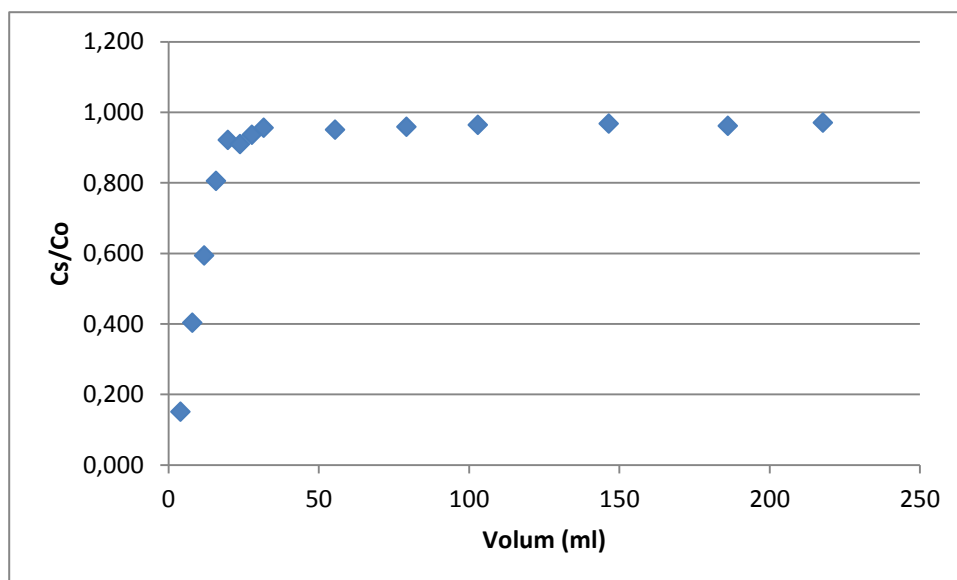


Figura 6.9.  $C_s/C_0$  en front del volum.  $C_0 = 54 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  Ni (II)  $\text{pH}_0 = 6,14$  amb dues columnes ominfit en sèrie, cabal:  $9,27 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ , 5,242 grams de marro de cafè i bany de Ni M1 (bany electrolític).

Els següents experiments van ser amb una xeringa de plàstic com columna (28 mm de diàmetre interior/ 100mm de longitud) amb diferents concentracions inicials de metall. Tots els experiments amb el bany electrolític (M1)

**- Experiment 5: 59,56 mg·l<sup>-1</sup> Ni (II) bany electrolític M1, una xeringa com a columna**

Mostra	Temps (min)	Volum (ml)	Cs (mg/l)	pH final
M1	25	4,06	0	4,46
M2	50	8,13	0	4,49
M3	75	12,19	0	4,57
M4	100	16,25	0	4,63
M5	125	20,31	0	4,66
M6	150	24,38	0	4,7
M7	175	28,44	0	4,62
M8	200	32,50	0	4,68
M9	225	36,56	0	4,69
M10	250	40,63	0	4,4
M11	275	44,69	0	4,31
M12	300	48,75	0,52	4,15
M13	325	52,81	1,07	4,06
M14	350	56,88	2,97	3,95
M15	375	60,94	7,50	3,8
M16	400	65,00	15,20	3,75
M17	425	69,06	22,60	3,78
M18	450	73,13	38,91	3,71
M19	475	77,19	44,19	3,68
M20	500	81,25	49,47	3,66
M21	525	85,31	53,04	3,85
M22	550	89,38	52,11	3,72
M28	700	113,75	58,01	3,62
M35	925	150,31	58,63	3,55
M40	1050	170,63	58,94	3,5
M45	1175	190,94	58,94	3,56

Taula 6.9. Resultats de l'adsorció de  $C_0 = 59,56 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  Ni (II)  $\text{pH}_0 = 5,7$  amb una xeringa com a columna, cabal:  $9,75 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ , 8,01 grams de marro de cafè, altura útil de 5,5 cm,  $\text{BV}=33,87 \text{ cm}^3$  i bany de Ni M1 (bany electrolític). Cs: concentració de Ni(II) a la sortida de la columna

A la figura 6.10. es mostra la corba de ruptura obtinguda en aquest experiment.

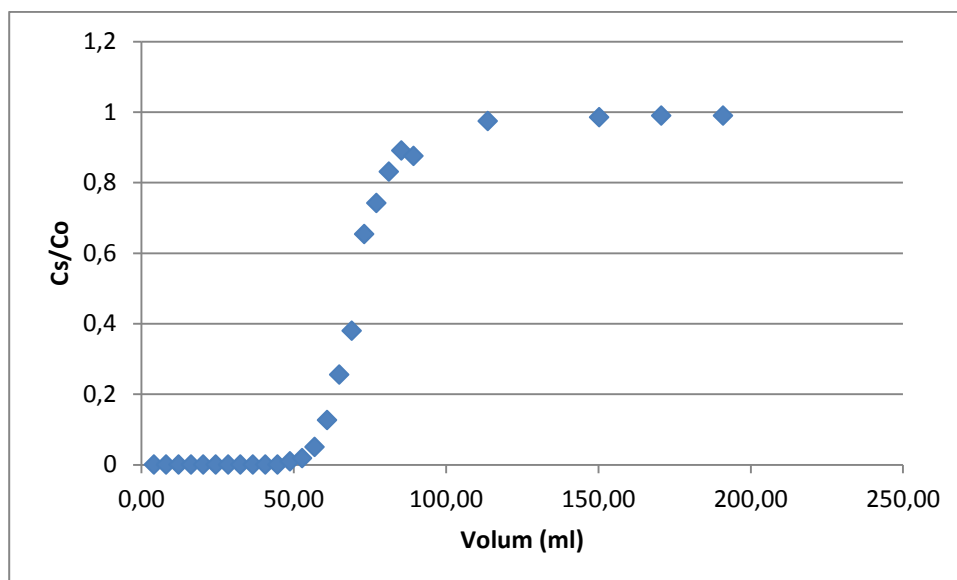


Figura 6.10.  $C_s/C_0$  en front del volum.  $C_0 = 59,56 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  Ni (II)  $\text{pH}_0 = 5,7$  amb una xeringa com a columna, cabal:  $9,75 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$ , 8,01 grams de marro de cafè, altura útil de 5,5 cm,  $\text{BV}=33,87 \text{ cm}^3$  i bany de Ni M1 (bany electrolític).

**- Experiment 6:  $125,29 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  Ni (II) bany electrolític M1, una xeringa com a columna**

Mostra	Temps (min)	Volum (ml)	Cs (mg/l)	pH final
M1	30	4,95	0,00	5,28
M2	60	9,90	0,00	4,4
M3	90	14,85	0,00	4,33
M4	120	19,80	0,00	4,88
M5	150	24,75	0,00	4,47
M6	180	29,70	0,00	4,5
M7	210	34,65	0,00	4,53
M8	240	39,60	0,00	4,21
M9	270	44,55	0,00	4,25
M10	300	49,50	0,00	3,96
M11	330	54,45	3,44	3,87
M12	360	59,40	12,71	3,72
M13	390	64,35	47,94	3,66
M14	420	69,30	78,82	3,58
M15	450	74,25	90,00	3,41
M16	480	79,20	101,76	3,45
M18	540	89,10	110,59	3,34



<b>M20</b>	600	99,00	111,18	3,45
<b>M22</b>	660	108,90	111,47	3,47
<b>M25</b>	750	123,75	110,29	3,43
<b>M28</b>	840	138,60	110,59	3,5
<b>M31</b>	930	153,45	114,71	3,45
<b>M35</b>	1050	173,25	115,00	3,48
<b>M39</b>	1170	193,05	113,53	3,45

Taula 6.10. Resultats de l'adsorció de  $C_0 = 125,29 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  Ni (II)  $\text{pH}_0 = 5,98$  amb una xeringa com a columna, cabal:  $9,9 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$ , 8,01 grams de marro de cafè, altura útil de 5 cm i BV =  $30,79 \text{ cm}^3$  i bany de Ni M1 (bany electrolític). Cs: concentració de Ni(II) a la sortida de la columna

A la figura 6.11. es mostra la corba de ruptura obtinguda en aquest experiment.

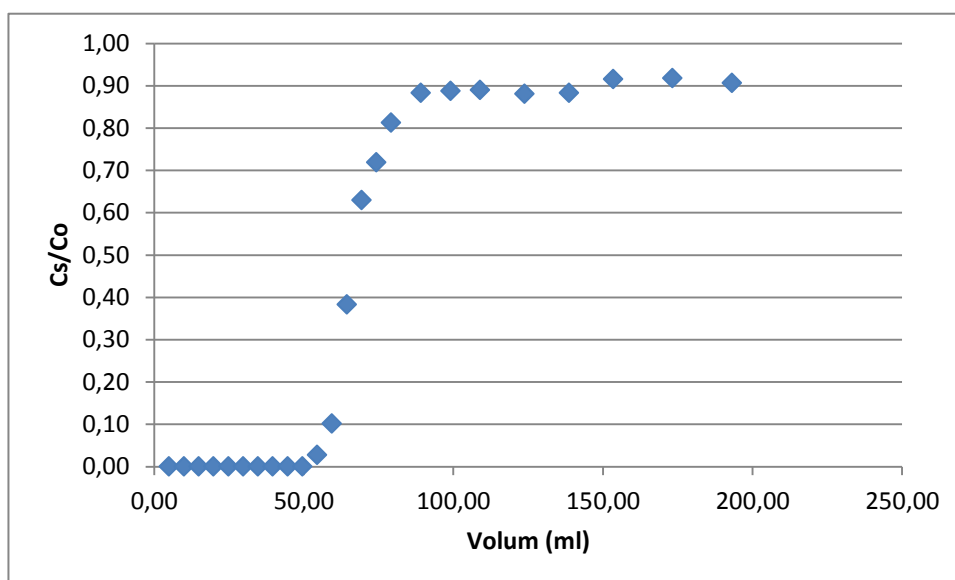


Figura 6.11.  $C_s/C_0$  en front del volum.  $C_0 = 125,29 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  Ni (II)  $\text{pH}_0 = 5,98$  amb una xeringa com a columna, cabal:  $9,9 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$ , 8,01 grams de marro de cafè, altura útil de 5 cm i BV =  $30,79 \text{ cm}^3$  i bany de Ni M1 (bany electrolític).

- Experiment 7:  $208,46 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  Ni (II) bany electrolític M1, una xeringa com a columna

Mostra	Temps (min)	Volum (ml)	Cs (mg/l)	pH final
<b>M1</b>	30	4,88	0,00	4,73
<b>M2</b>	60	9,75	0,00	4,70
<b>M3</b>	90	14,63	0,00	4,72

<b>M4</b>	120	19,50	0,00	4,69
<b>M5</b>	150	24,38	0,00	4,70
<b>M6</b>	180	29,25	0,00	4,65
<b>M7</b>	210	34,13	0,00	4,62
<b>M8</b>	240	39,00	0,50	4,41
<b>M9</b>	270	43,88	7,91	4,06
<b>M10</b>	300	48,75	28,26	3,79
<b>M11</b>	330	53,63	59,86	3,68
<b>M12</b>	360	58,50	98,67	3,59
<b>M13</b>	390	63,38	128,39	3,55
<b>M14</b>	420	68,25	149,72	3,50
<b>M15</b>	450	73,13	160,21	3,49
<b>M16</b>	510	82,88	170,00	3,43
<b>M18</b>	570	92,63	192,38	3,44
<b>M20</b>	660	107,25	187,13	3,39
<b>M23</b>	750	121,88	185,03	3,40
<b>M26</b>	840	136,50	190,98	3,47
<b>M29</b>	960	156,00	186,43	3,47
<b>M33</b>	1080	175,50	190,28	3,51
<b>M37</b>	1200	195,00	188,88	3,54
<b>M41</b>	1320	214,50	196,92	3,57

Taula 6.11. Resultats de l'adsorció de  $C_0 = 208,46 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  Ni (II)  $\text{pH}_0 = 6,2$  amb una xeringa com a columna, cabal:  $9,75 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ , 8,03 grams de marro de cafè, altura útil de 5,3 cm, BV =  $32,63 \text{ cm}^3$  i bany de Ni M1 (bany electrolític). Cs: concentració de Ni(II) a la sortida de la columna

A la figura 6.12. es mostra la corba de ruptura obtinguda en aquest experiment.

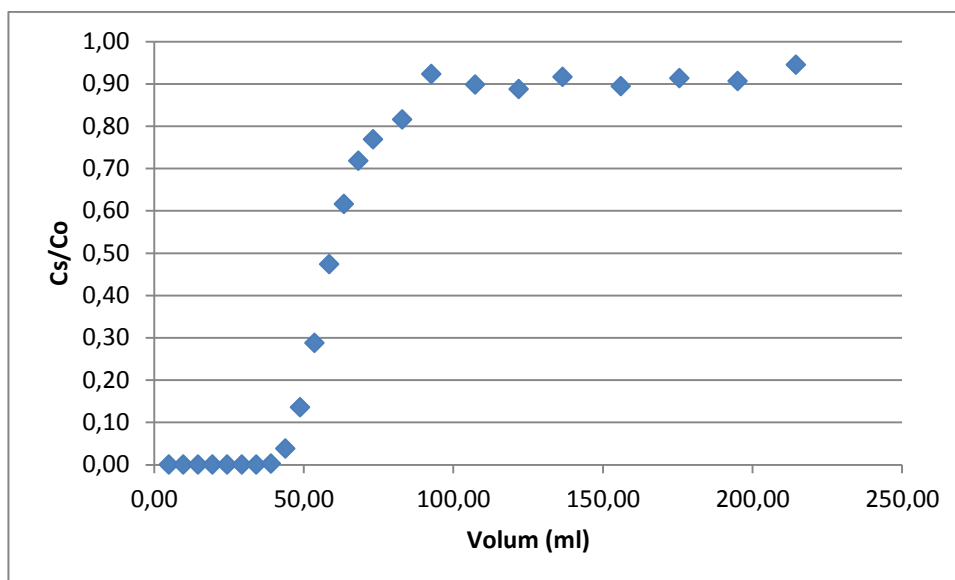


Figura 6.12.  $C_s/C_0$  en front del volum.  $C_0 = 208,46 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  Ni (II)  $\text{pH}_0 = 6,2$  amb una xeringa com a columna, cabal:  $9,75 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ , 8,03 grams de marro de cafè, altura útil de 5,3 cm, BV =  $32,63 \text{ cm}^3$  i bany de Ni M1 (bany electrolític).

**- Experiment 8:  $312,99 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  Ni (II) bany electrolític M1, una xeringa com a columna**

Mostra	Temps (min)	Volum (ml)	Cs (mg/l)	pH final
M1	30	4,97	0,00	4,6
M2	60	9,93	0,00	4,46
M3	90	14,90	0,00	4,61
M4	120	19,86	0,00	4,62
M5	150	24,83	0,00	4,55
M6	180	29,79	0,00	4,54
M7	210	34,76	0,00	4,69
M8	240	39,72	0,00	4,59
M9	270	44,69	5,56	4,21
M10	300	49,65	28,31	3,78
M11	330	54,62	97,77	3,83
M12	360	59,58	185,47	3,72
M13	390	64,55	248,89	3,63
M14	420	69,51	298,89	3,6
M15	450	74,48	296,21	3,59
M17	510	84,41	298,22	3,58
M19	570	94,34	298,56	3,55

<b>M22</b>	660	109,23	299,56	3,6
<b>M25</b>	750	124,13	300,57	3,5
<b>M28</b>	840	139,02	306,61	3,53
<b>M32</b>	960	158,88	306,28	3,52
<b>M36</b>	1080	178,74	305,94	3,54
<b>M40</b>	1200	198,60	306,61	3,6

Taula 6.12. Resultats de l'adsorció de  $C_0 = 312,99 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  Ni (II) amb una xeringa com a columna. Amb  $\text{pH}_0 = 5,91$ , cabal:  $9,93 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$ , 8,01 grams de marro de cafè, altura útil de 5,1 cm, BV =  $31,4 \text{ cm}^3$  i bany de Ni M1 (bany electrolític). Cs: concentració de Ni(II) a la sortida de la columna

A la figura 6.13. es mostra la corba de ruptura obtinguda en aquest experiment.

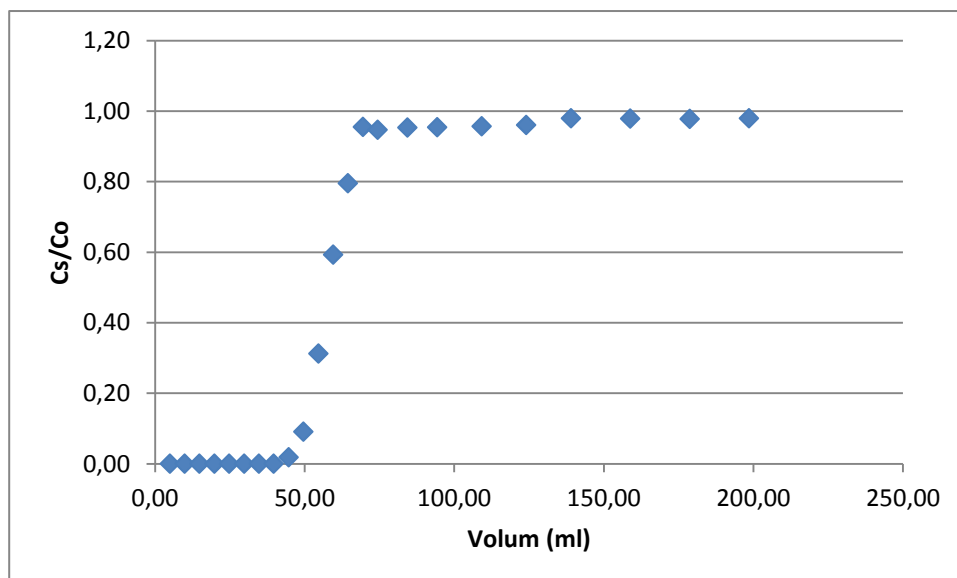


Figura 6.13.  $C_s/C_0$  en front del volum.  $C_0 = 312,99 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  Ni (II)  $\text{pH}_0 = 5,91$  amb una xeringa com a columna, cabal:  $9,93 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$ , 8,01 grams de marro de cafè, altura útil de 5,1 cm, BV =  $31,4 \text{ cm}^3$  i bany de Ni M1 (bany electrolític).

#### 6.4.3.1. Tractament dels resultats

El mètode utilitzat per calcular la quantitat de metall adsorbida pel marro de cafè és el mètode dels trapezi de Simpson. Aquest mètode s'utilitza per determinar de forma gràfica la integral d'una funció, l'equació de la qual no és coneguda. Això es fa calculant l'àrea sota la corba. En aquest cas, aquesta àrea és la quantitat de metall adsorbit.

A la pràctica l'àrea total sota la corba és dividida en diversos trapezis. Posteriorment es calcula l'àrea d'aquests trapezis i finalment és sumen per obtenir l'àrea total.

**- Experiment 1: 555 mg·l<sup>-1</sup> Ni (II) bany químic M2, una columna Omnifit**

La taula 6.13. mostra el tractament de les dades d'aquest experiment.

Mostra	dV (ml)	q (mg/l)	q promig (mg/l)	mg Ni acumulats	mmol Ni acumulats	mmol Ni / g marro
M1	5,79	41,49	41,49	0,24	0,004	2,05E-03
M2	5,79	40,43	40,96	0,48	0,008	4,07E-03
M3	5,79	21,68	31,05	0,66	0,011	5,60E-03
M4	5,79	18,02	19,85	0,77	0,013	6,58E-03
M5	5,79	24,54	21,28	0,90	0,015	7,63E-03
M6	5,79	15,13	19,83	1,01	0,017	8,61E-03
M7	5,79	17,75	16,44	1,11	0,019	9,42E-03
M8	5,79	10,22	13,99	1,19	0,020	1,01E-02
M35	156,33	1,50	5,86	2,10	0,036	1,79E-02
M37	11,58	1,23	1,37	2,12	0,036	1,80E-02
M40	17,37	2,25	1,74	2,15	0,037	1,83E-02

Taula 6.13. Resultats de l'adsorció de  $C_0 = 555 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  Ni (II)  $\text{pH}_0 = 5,3$  amb una columna ominfit, cabal:  $9,65 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ , 2 grams de marro de cafè i bany químic de Ni M2 .

A la taula 6.14. es mostraran els resultats finals obtinguts en l'adsorció del níquel i a la figura 6.14 els mmol de níquel acumulats en front del volum.

mg Ni adsorbits	2,15
mg Ni/g marro	1,074
mmol Ni/g marro	1,83E-02

Taula 6.14. Capacitats d'adsorció calculades

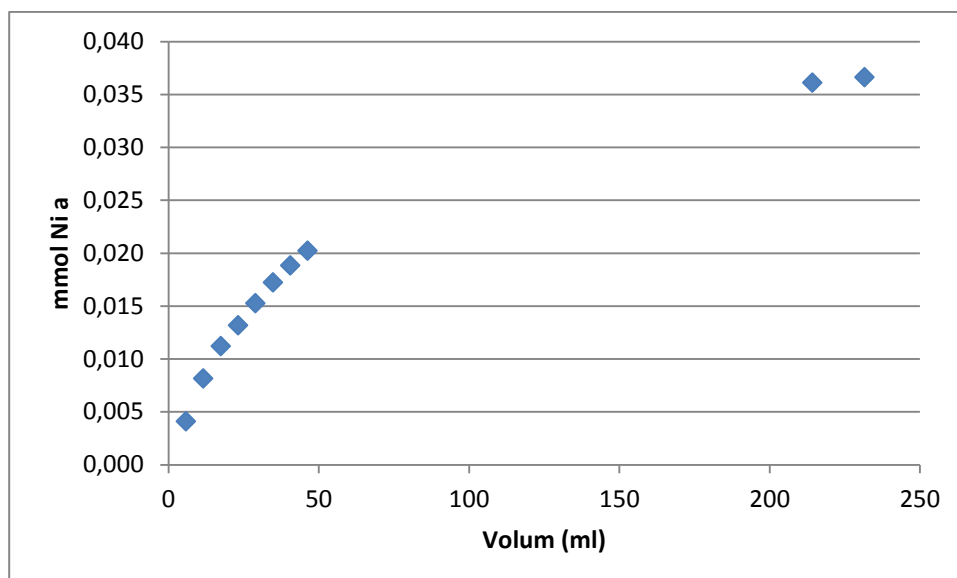


Figura 6.14. mmol de Ni(II) acumulats en front el volum

**- Experiment 2: 556 mg·l<sup>-1</sup> Ni (II) bany electrolític M1, una columna Omnifit**

La taula 6.15. mostra el tractament de les dades d'aquest experiment.

Mostra	dV (ml)	q (mg/l)	q promig (mg/l)	mg Ni acumulats	mmol Ni acumulats	mmol Ni / g marro
M42	6,17	286,42	286,42	1,767	0,030	1,09E-02
M43	6,17	78,45	182,44	2,893	0,049	1,79E-02
M44	6,17	76,63	77,54	3,371	0,057	2,09E-02
M45	6,17	59,95	68,29	3,793	0,065	2,35E-02
M47	12,34	52,11	56,03	4,484	0,076	2,78E-02
M48	6,17	53,60	52,85	4,810	0,082	2,98E-02
M50	12,34	59,29	56,44	5,507	0,094	3,41E-02
M51	6,17	56,18	57,74	5,863	0,100	3,63E-02
M52	6,17	51,49	53,84	6,195	0,106	3,83E-02
M54	12,34	51,03	51,26	6,828	0,116	4,23E-02
M56	12,34	57,61	54,32	7,498	0,128	4,64E-02
M59	18,51	53,67	55,64	8,528	0,145	5,28E-02
M61	12,34	48,81	51,24	9,160	0,156	5,67E-02
M64	18,51	45,62	47,22	10,034	0,171	6,21E-02
M65	6,17	47,38	46,50	10,321	0,176	6,39E-02
M67	12,34	48,79	48,08	10,914	0,186	6,75E-02
M70	18,51	43,23	46,01	11,766	0,200	7,28E-02
M74	24,68	45,86	44,54	12,865	0,219	7,96E-02

<b>M77</b>	18,51	44,25	45,05	13,699	0,233	8,48E-02
<b>M79</b>	12,34	39,80	42,02	14,218	0,242	8,80E-02

Taula 6.15. Resultats de l'adsorció de  $C_0 = 556 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  Ni (II)  $\text{pH}_0 = 6,8$  amb una columna omnifit, cabal:  $9,74 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ , 2,753 grams de marro de cafè i bany electrolític de Ni M1.

A la taula 6.16. es mostraran els resultats finals obtinguts en l'adsorció del níquel i a la figura 6.15. els mmol de níquel acumulats en front del volum.

<b>mg Ni ads</b>	14,218
<b>mg Ni/g marro</b>	5,164
<b>mmol Ni/g marro</b>	8,80E-02

Taula 6.16. Capacitats d'adsorció calculades

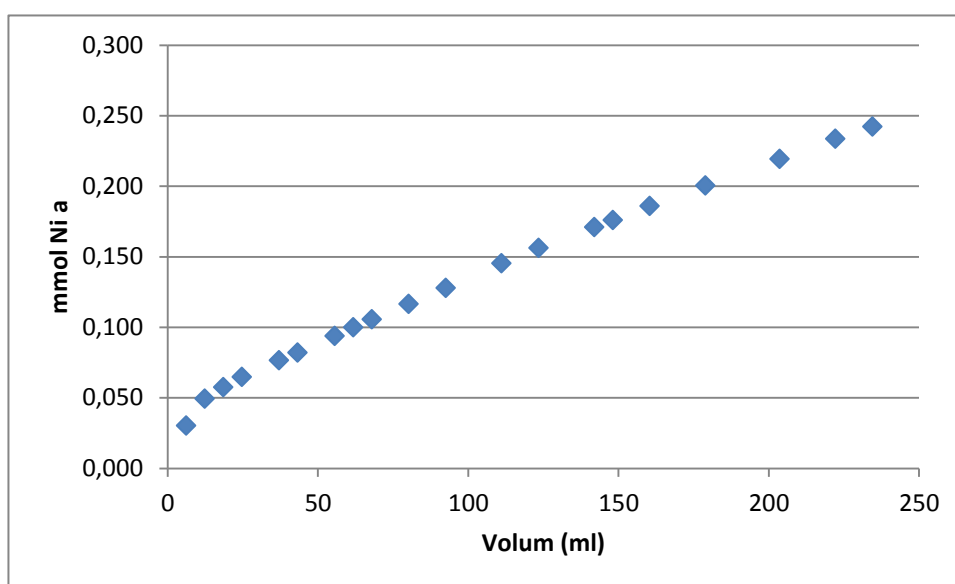


Figura 6.15. mmol de Ni(II) acumulats en front el volum

### - Experiment 3: $49,84 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ Ni (II) bany electrolític M1, una columna Omnifit

La taula 6.17. mostra el tractament de les dades d'aquest experiment.

Mostra	dV (ml)	q (mg/l)	q promig (mg/l)	mg Ni acumulats	mmol Ni acumulats	mmol Ni/g marro
<b>M81</b>	6,11	47,82	47,82	0,292	0,005	1,81E-03

<b>M83</b>	12,22	12,05	29,94	0,658	0,011	4,08E-03
<b>M85</b>	12,22	5,89	8,97	0,768	0,013	4,76E-03
<b>M88</b>	18,33	4,03	4,96	0,859	0,015	5,32E-03
<b>M91</b>	18,33	3,39	3,71	0,927	0,016	5,74E-03
<b>M96</b>	30,55	3,18	3,28	1,027	0,017	6,36E-03
<b>M100</b>	24,44	4,07	3,63	1,115	0,019	6,91E-03
<b>M103</b>	18,33	3,69	3,88	1,187	0,020	7,35E-03
<b>M109</b>	36,66	2,39	3,04	1,298	0,022	8,04E-03
<b>M112</b>	18,33	2,82	2,60	1,346	0,023	8,34E-03
<b>M114</b>	12,22	1,91	2,36	1,375	0,023	8,52E-03
<b>M117</b>	18,33	1,25	1,58	1,403	0,024	8,70E-03

Taula 6.17. Resultats de l'adsorció de  $C_0 = 49,84 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  Ni (II)  $\text{pH}_0 = 5,7$  amb una columna ominfit, cabal:  $9,65 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$ , 2,75 grams de marro de cafè i bany electrolític de Ni M1.

A la taula 6.18. es mostraran els resultats finals obtinguts en l'adsorció del níquel i a la figura 6.16. els mmol de níquel acumulats en front del volum.

<b>mg Ni adsorbits</b>	1,403
<b>mg Ni/g marro</b>	0,510
<b>mmol Ni/g marro</b>	8,70E-03

Taula 6.18. Capacitats d'adsorció calculades

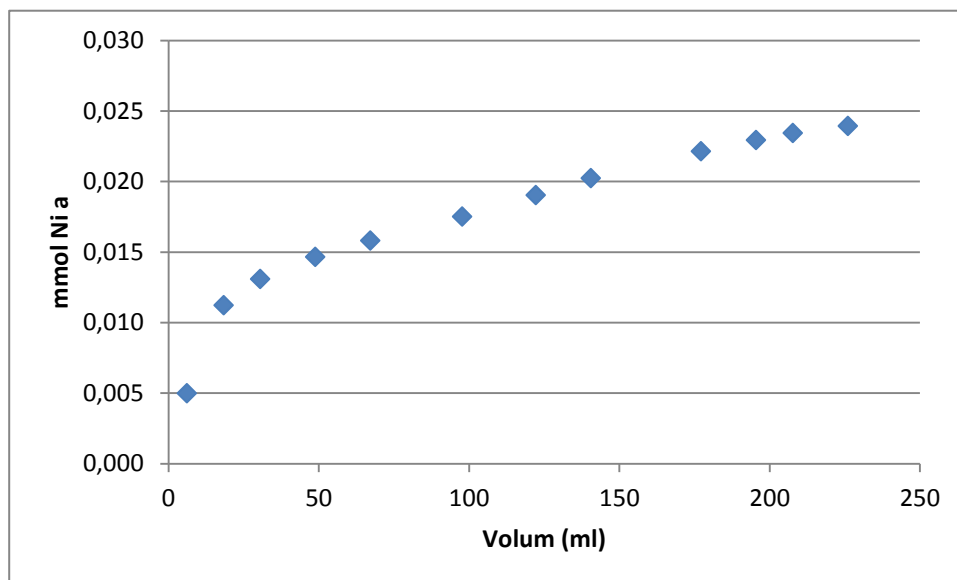


Figura 6.16. mmol de Ni(II) acumulats en front el volum



**- Experiment 4: 54 mg·l<sup>-1</sup> Ni (II) bany electrolític M1, dues columnes Omnifit en sèrie**

La taula 6.19. mostra el tractament de les dades d'aquest experiment.

Mostra	dV (ml)	q(mg/l)	q promig (mg/l)	mg Ni acumulats	mmol Ni acumulats	mmol Ni/g marro
<b>M1</b>	3,96	45,87	45,87	0,182	3,09E-03	5,90E-04
<b>M2</b>	3,96	32,24	39,055	0,336	5,73E-03	1,09E-03
<b>M3</b>	3,96	21,92	27,08	0,444	7,56E-03	1,44E-03
<b>M4</b>	3,96	10,52	16,22	0,508	8,65E-03	1,65E-03
<b>M5</b>	3,96	4,27	7,395	0,537	9,15E-03	1,75E-03
<b>M6</b>	3,96	4,89	4,58	0,555	9,46E-03	1,80E-03
<b>M7</b>	3,96	3,48	4,185	0,572	9,74E-03	1,86E-03
<b>M8</b>	3,96	2,39	2,935	0,583	9,94E-03	1,90E-03
<b>M14</b>	23,76	2,7	2,545	0,644	1,10E-02	2,09E-03
<b>M20</b>	23,76	2,23	2,465	0,702	1,20E-02	2,28E-03
<b>M26</b>	23,76	1,92	2,075	0,752	1,28E-02	2,44E-03
<b>M37</b>	43,56	1,77	1,845	0,832	1,42E-02	2,70E-03
<b>M47</b>	39,6	2,08	1,925	0,908	1,55E-02	2,95E-03
<b>M55</b>	31,68	1,61	1,845	0,967	1,65E-02	3,14E-03

Taula 6.19. Resultats de l'adsorció de  $C_0 = 54 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  Ni (II)  $\text{pH}_0 = 6,14$  amb dues columnes omnifit en sèrie, cabal:  $9,27 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ , 5,242 grams de marro de cafè i bany electrolític de Ni M1.

A la taula 6.20. es mostraran els resultats finals obtinguts en l'adsorció del níquel i a la figura 6.17. els mmol de níquel acumulats en front del volum.

<b>mg Ni adsorbits</b>	0,967
<b>mg Ni/g marro</b>	0,184
<b>mmol Ni/g marro</b>	3,14E-03

Taula 6.20. Capacitats d'adsorció calculades

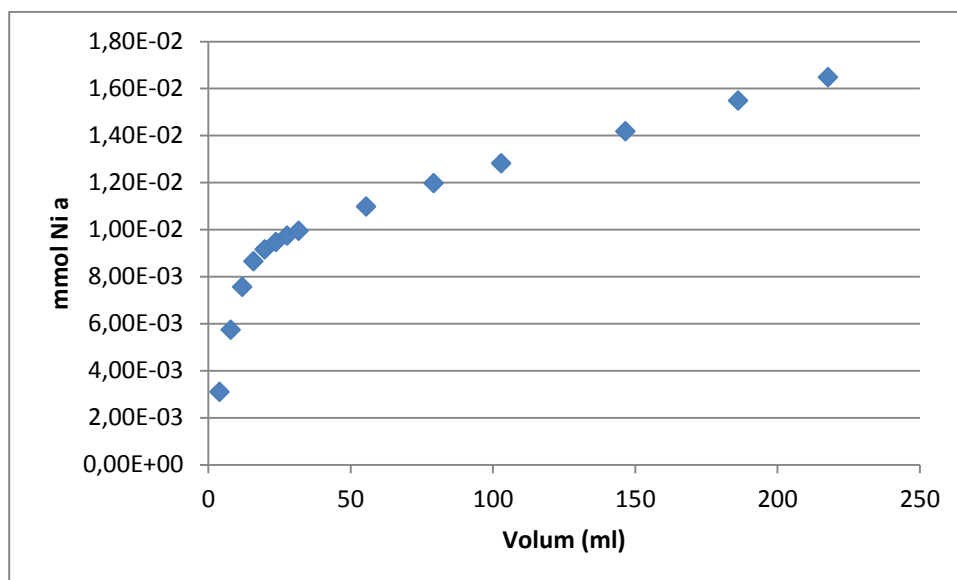


Figura 6.17. mmol de Ni(II) acumulats en front el volum

**- Experiment 5: 59,56 mg·l<sup>-1</sup> Ni (II) bany electrolític M1, una xeringa com a columna**

La taula 6.21. mostra el tractament de les dades d'aquest experiment.

Mostra	dV (ml)	q (mg/l)	q promig (mg/l)	mg Ni acumulats	mmol Ni acumulats	mmol Ni/g marro
M1	4,06	59,56	59,56	0,242	0,004	5,15E-04
M2	4,06	59,56	59,56	0,484	0,008	1,03E-03
M3	4,06	59,56	59,56	0,726	0,012	1,54E-03
M4	4,06	59,56	59,56	0,968	0,016	2,06E-03
M5	4,06	59,56	59,56	1,210	0,021	2,57E-03
M6	4,06	59,56	59,56	1,452	0,025	3,09E-03
M7	4,06	59,56	59,56	1,694	0,029	3,60E-03
M8	4,06	59,56	59,56	1,936	0,033	4,12E-03
M9	4,06	59,56	59,56	2,178	0,037	4,63E-03
M10	4,06	59,56	59,56	2,420	0,041	5,15E-03
M11	4,06	59,56	59,56	2,662	0,045	5,66E-03
M12	4,06	59,04	59,30	2,903	0,049	6,17E-03
M13	4,06	58,49	58,76	3,141	0,054	6,68E-03
M14	4,06	56,59	57,54	3,375	0,058	7,18E-03
M15	4,06	52,06	54,32	3,596	0,061	7,65E-03
M16	4,06	44,36	48,21	3,792	0,065	8,07E-03
M17	4,06	36,96	40,66	3,957	0,067	8,42E-03
M18	4,06	20,65	28,81	4,074	0,069	8,67E-03

<b>M19</b>	4,06	15,37	18,01	4,147	0,071	8,82E-03
<b>M20</b>	4,06	10,09	12,73	4,199	0,072	8,93E-03
<b>M21</b>	4,06	6,52	8,30	4,232	0,072	9,00E-03
<b>M22</b>	4,06	7,45	6,98	4,261	0,073	9,06E-03
<b>M28</b>	24,38	1,55	4,50	4,370	0,074	9,30E-03
<b>M35</b>	36,56	0,93	1,24	4,416	0,075	9,39E-03
<b>M40</b>	20,31	0,62	0,77	4,431	0,076	9,43E-03
<b>M45</b>	20,31	0,62	0,62	4,444	0,076	9,45E-03

Taula 6.21. Resultats de l'adsorció de  $C_0 = 59,56 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  Ni (II)  $\text{pH}_0 = 5,7$  amb una xeringa com a columna, cabal:  $9,75 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$ , 8,01 grams de marro de cafè i bany electrolític de Ni M1.

A la taula 6.22. es mostraran els resultats finals obtinguts en l'adsorció del níquel i a la figura 6.18. els mmol de níquel acumulats en front del volum.

<b>mg Ni adsorbits</b>	4,444
<b>mg Ni/g marro</b>	0,555
<b>mmol Ni/g marro</b>	9,45E-03

Taula 6.22. Capacitats d'adsorció calculades

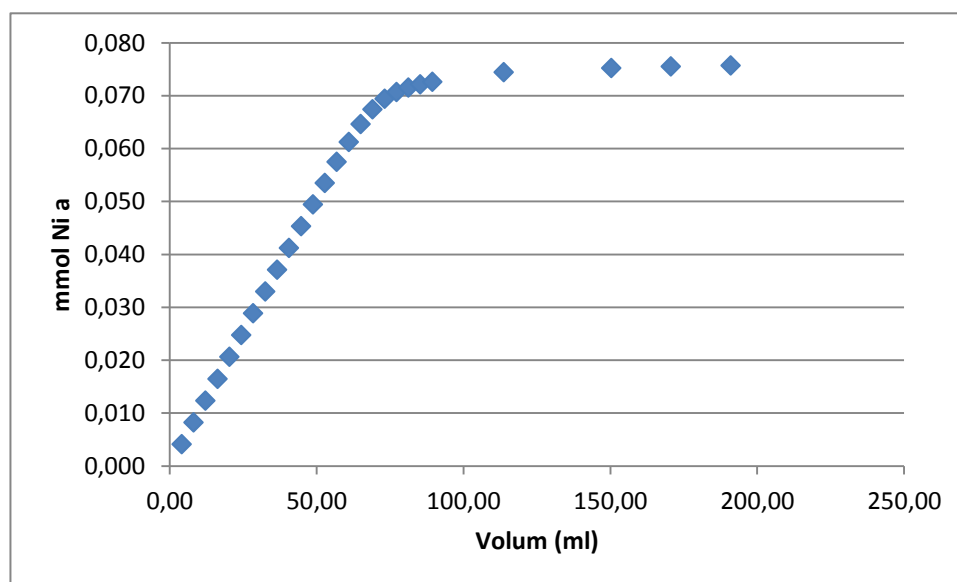


Figura 6.18. mmol de Ni(II) acumulats en front el volum

- **Experiment 6:  $125,29 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  Ni (II) bany electrolític M1, una xeringa com a columna**

La taula 6.23. mostra el tractament de les dades d'aquest experiment.

Mostra	dV (ml)	q (mg/l)	q promig (mg/l)	mg Ni acumulats	mmol Ni acumulats	mmol Ni/g marro
M1	4,95	125,29	125,29	0,62	1,06E-02	1,32E-03
M2	4,95	125,29	125,29	1,24	2,11E-02	2,64E-03
M3	4,95	125,29	125,29	1,86	3,17E-02	3,96E-03
M4	4,95	125,29	125,29	2,48	4,23E-02	5,28E-03
M5	4,95	125,29	125,29	3,10	5,28E-02	6,60E-03
M6	4,95	125,29	125,29	3,72	6,34E-02	7,92E-03
M7	4,95	125,29	125,29	4,34	7,40E-02	9,23E-03
M8	4,95	125,29	125,29	4,96	8,45E-02	1,06E-02
M9	4,95	125,29	125,29	5,58	9,51E-02	1,19E-02
M10	4,95	125,29	125,29	6,20	1,06E-01	1,32E-02
M11	4,95	121,85	123,57	6,81	1,16E-01	1,45E-02
M12	4,95	112,58	117,22	7,39	1,26E-01	1,57E-02
M13	4,95	77,35	94,97	7,86	1,34E-01	1,67E-02
M14	4,95	46,47	61,91	8,17	1,39E-01	1,74E-02
M15	4,95	35,29	40,88	8,37	1,43E-01	1,78E-02
M16	4,95	23,53	29,41	8,52	1,45E-01	1,81E-02
M18	9,90	14,70	19,11	8,71	1,48E-01	1,85E-02
M20	9,90	14,11	14,41	8,85	1,51E-01	1,88E-02
M22	9,90	13,82	13,97	8,99	1,53E-01	1,91E-02
M25	14,85	15,00	14,41	9,20	1,57E-01	1,96E-02
M28	14,85	14,70	14,85	9,42	1,61E-01	2,00E-02
M31	14,85	10,58	12,64	9,61	1,64E-01	2,04E-02
M35	19,80	10,29	10,44	9,82	1,67E-01	2,09E-02
M39	19,80	11,76	11,03	10,04	1,71E-01	2,13E-02

Taula 6.23. Resultats de l'adsorció de  $C_0 = 125,29 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  Ni (II)  $\text{pH}_0 = 5,98$  amb una xeringa com a columna, cabal:  $9,9 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ , 8,01 grams de marro de cafè i bany electrolític de Ni M1.

A la taula 6.24 es mostraran els resultats finals obtinguts en l'adsorció del níquel i a la figura 6.19. els mmol de níquel acumulats en front del volum.

mg Ni adsorbits	10,04
mg Ni/g marro	1,25
mmol Ni/g marro	2,13E-02

Taula 6.24. Capacitats d'adsorció calculades

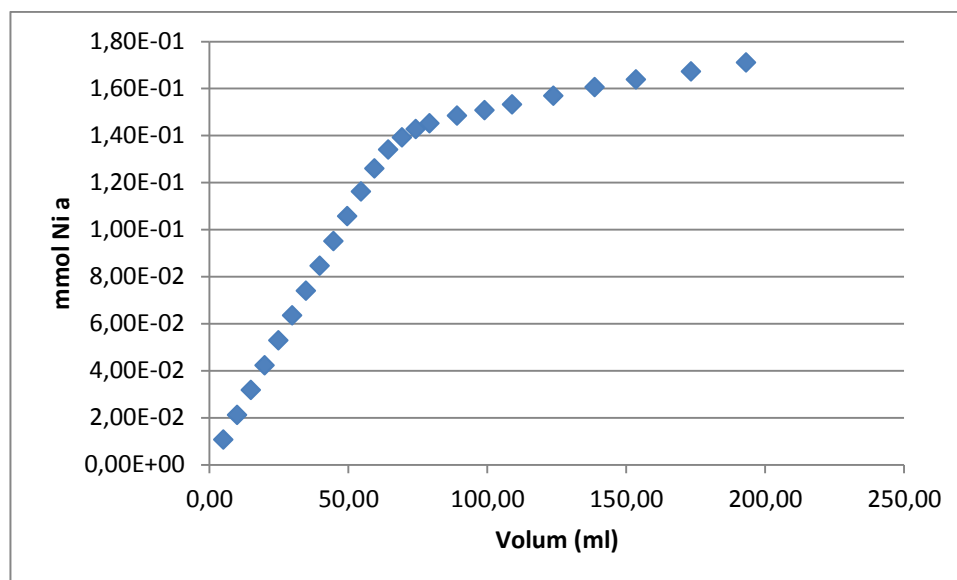


Figura 6.19. mmol de Ni(II) acumulats en front el volum

**- Experiment 7: 208,46 mg·l<sup>-1</sup> Ni (II) bany electrolític M1, una xeringa com a columna**

La taula 6.25. mostra el tractament de les dades d'aquest experiment.

Mostra	dV (ml)	q (mg/l)	q promig (mg/l)	mg Ni acumulats	mmol Ni acumulats	mmol Ni/g marro
M1	4,88	208,46	208,46	1,02	1,73E-02	2,16E-03
M2	4,88	208,46	208,46	2,03	3,46E-02	4,31E-03
M3	4,88	208,46	208,46	3,05	5,19E-02	6,47E-03
M4	4,88	208,46	208,46	4,06	6,93E-02	8,63E-03
M5	4,88	208,46	208,46	5,08	8,66E-02	1,08E-02
M6	4,88	208,46	208,46	6,10	1,04E-01	1,29E-02
M7	4,88	208,46	208,46	7,11	1,21E-01	1,51E-02
M8	4,88	207,96	208,21	8,13	1,39E-01	1,72E-02
M9	4,88	200,55	204,26	9,12	1,55E-01	1,94E-02
M10	4,88	180,20	190,38	10,05	1,71E-01	2,13E-02
M11	4,88	148,60	164,40	10,85	1,85E-01	2,30E-02
M12	4,88	109,79	129,19	11,48	1,96E-01	2,44E-02
M13	4,88	80,07	94,93	11,95	2,04E-01	2,53E-02
M14	4,88	58,74	69,40	12,28	2,09E-01	2,61E-02
M15	4,88	48,25	53,49	12,55	2,14E-01	2,66E-02
M16	9,75	38,46	43,36	12,97	2,21E-01	2,75E-02
M18	9,75	16,08	27,27	13,23	2,25E-01	2,81E-02
M20	14,63	21,33	18,70	13,51	2,30E-01	2,87E-02

<b>M23</b>	14,63	23,43	22,38	13,84	2,36E-01	2,94E-02
<b>M26</b>	14,63	17,48	20,45	14,13	2,41E-01	3,00E-02
<b>M29</b>	19,50	22,03	19,75	14,52	2,47E-01	3,08E-02
<b>M33</b>	19,50	18,18	20,10	14,91	2,54E-01	3,16E-02
<b>M37</b>	19,50	19,58	18,88	15,28	2,60E-01	3,24E-02
<b>M41</b>	19,50	11,54	15,56	15,58	2,66E-01	3,31E-02

Taula 6.25. Resultats de l'adsorció de  $C_0 = 208,46 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  Ni (II)  $\text{pH}_0 = 6,2$  amb una xeringa com a columna, cabal:  $9,75 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ , 8,03 grams de marro de cafè i bany de Ni electrolític M1.

A la taula 6.26 es mostraran els resultats finals obtinguts en l'adsorció del níquel i a la figura 6.20. els mmol de níquel acumulats en front del volum.

<b>mg Ni adsorbits</b>	15,58
<b>mg Ni/g marro</b>	1,94
<b>mmol Ni/g marro</b>	3,31E-02

Taula 6.26. Capacitats d'adsorció calculades

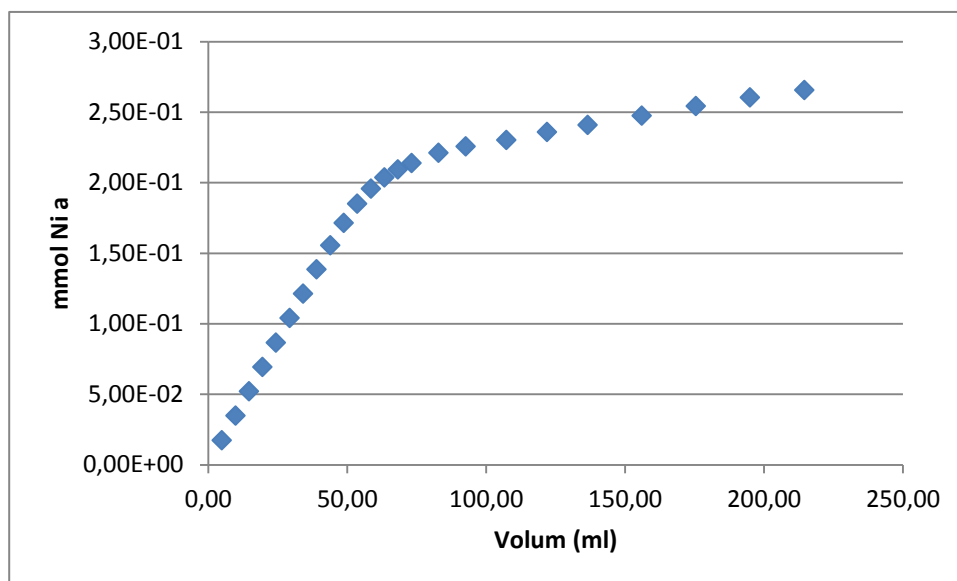


Figura 6.20. mmol de Ni(II) acumulats en front el volum

#### - Experiment 8: $312,99 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ Ni (II) bany electrolític M1, una xeringa com a columna

La taula 6.27. mostra el tractament de les dades d'aquest experiment.

Mostra	dV (ml)	q (mg/l)	q promig (mg/l)	mg Ni acumulats	mmol Ni acumulats	mmol Ni/g marro
M1	4,97	312,99	312,99	1,55	2,65E-02	3,31E-03
M2	4,97	312,99	312,99	3,11	5,30E-02	6,61E-03
M3	4,97	312,99	312,99	4,66	7,94E-02	9,92E-03
M4	4,97	312,99	312,99	6,22	1,06E-01	1,32E-02
M5	4,97	312,99	312,99	7,77	1,32E-01	1,65E-02
M6	4,97	312,99	312,99	9,32	1,59E-01	1,98E-02
M7	4,97	312,99	312,99	10,88	1,85E-01	2,31E-02
M8	4,97	312,99	312,99	12,43	2,12E-01	2,64E-02
M9	4,97	307,43	310,21	13,97	2,38E-01	2,97E-02
M10	4,97	284,68	296,06	15,44	2,63E-01	3,28E-02
M11	4,97	215,22	249,95	16,68	2,84E-01	3,55E-02
M12	4,97	127,52	171,37	17,53	2,99E-01	3,73E-02
M13	4,97	64,10	95,81	18,01	3,07E-01	3,83E-02
M14	4,96	14,10	39,10	18,20	3,10E-01	3,87E-02
M15	4,97	16,78	15,44	18,28	3,11E-01	3,89E-02
M17	9,93	14,77	15,78	18,44	3,14E-01	3,92E-02
M19	9,93	14,43	14,60	18,58	3,17E-01	3,95E-02
M22	14,90	13,43	13,93	18,79	3,20E-01	4,00E-02
M25	14,90	12,42	12,92	18,98	3,23E-01	4,04E-02
M28	14,90	6,38	9,40	19,12	3,26E-01	4,07E-02
M32	19,86	6,71	6,55	19,25	3,28E-01	4,10E-02
M36	19,86	7,05	6,88	19,39	3,30E-01	4,12E-02
M40	19,86	6,38	6,71	19,52	3,33E-01	4,15E-02

Taula 6.27. Resultats de l'adsorció de  $C_0 = 312,99 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  Ni (II)  $\text{pH}_0 = 5,91$  amb una xeringa com a columna, cabal:  $9,93 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ , 8,01 grams de marro de cafè i bany electrolític de Ni M1.

A la taula 6.28. es mostraran els resultats finals obtinguts en l'adsorció del níquel i a la figura 6.21. els mmol de níquel acumulats en front del volum.

mg Ni adsorbits	19,52
mg Ni/g marro	2,44
mmol Ni/g marro	4,15E-02

Taula 6.28. Capacitats d'adsorció calculades

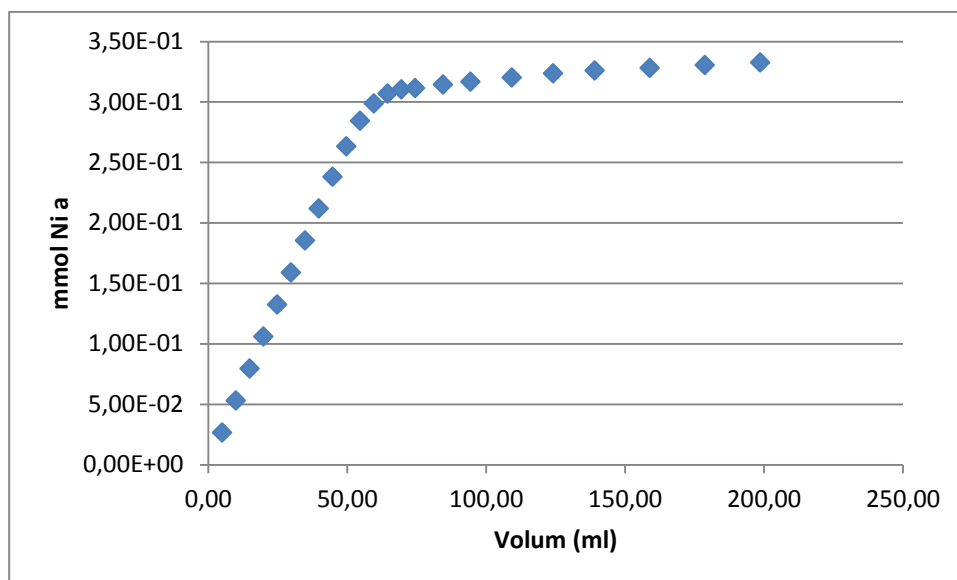


Figura 6.21. mmol de Ni(II) acumulats en front el volum

#### 6.4.3.2. Modelització matemàtica de les dades experimentals

Els models que s'han explicat anteriorment a l'apartat 6.3.4. són els que s'han fet servir per modelar matemàticament els resultats d'adsorció. No tots els experiments s'han pogut modelar, ja que els primers es saturaven massa ràpid, per tant solament s'han modelat els experiments que tenen com a columna una xeringa de plàstic, és a dir els experiments 5, 6, 7 i 8 on s'ha variat la concentració de Ni al bany gastat per observar la seva influència sobre la capacitat d'adsorció o retenció sobre el residu de marro de cafè.

##### - Experiment 5: 59,56 mg·l<sup>-1</sup> Ni (II) bany M1, una xeringa com a columna

A la taula 6.29. es mostren les dades necessàries per ajustar matemàticament aquestes dades experimentals als tres models, Thomas (Figura 6.22.), BDST (Figura 6.23.) i Yoon-Nelson (Figura 6.24.).

t (min)	Cs/C <sub>0</sub>	C <sub>0</sub> /Cs	ln[(C <sub>0</sub> /Cs)-1]	ln[C <sub>s</sub> /(C <sub>0</sub> -C <sub>s</sub> )]	V (ml)
300	0,01	115,53	4,74	-4,74	48,75
325	0,02	55,43	4,00	-4,00	52,81
350	0,05	20,06	2,95	-2,95	56,88
375	0,13	7,94	1,94	-1,94	60,94
400	0,26	3,92	1,07	-1,07	65,00
425	0,38	2,64	0,49	-0,49	69,06
450	0,65	1,53	-0,63	0,63	73,13
475	0,74	1,35	-1,06	1,06	77,19



<b>500</b>	0,83	1,20	-1,59	1,59	81,25
<b>525</b>	0,89	1,12	-2,10	2,10	85,31
<b>550</b>	0,87	1,14	-1,95	1,95	89,38
<b>700</b>	0,97	1,03	-3,62	3,62	113,75
<b>925</b>	0,98	1,02	-4,15	4,15	150,31
<b>1050</b>	0,99	1,01	-4,56	4,56	170,63
<b>1175</b>	0,99	1,01	-4,56	4,56	190,94

Taula 6.29. Taula amb els càlculs per ajustar matemàticament.  $C_0 = 59,56 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $\text{pH}_0 = 5,7$ , massa de marro de cafè 8,01 grams, cabal  $0,1625 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , altura útil 5,5 cm i  $\text{VB} = 33,87 \text{ ml}$ .

A partir d'aquestes dades es poden representar gràficament els tres models i obtenir les constants de cada model. A continuació es mostraran els ajusts lineals, els gràfics i els valors de les constants per a cada model.

#### - Model de Thomas

En primer lloc es presenta l'ajust lineal de les dades experimentals en aquest, on la línia representa la línia de tendència i els símbols les dades experimentals.

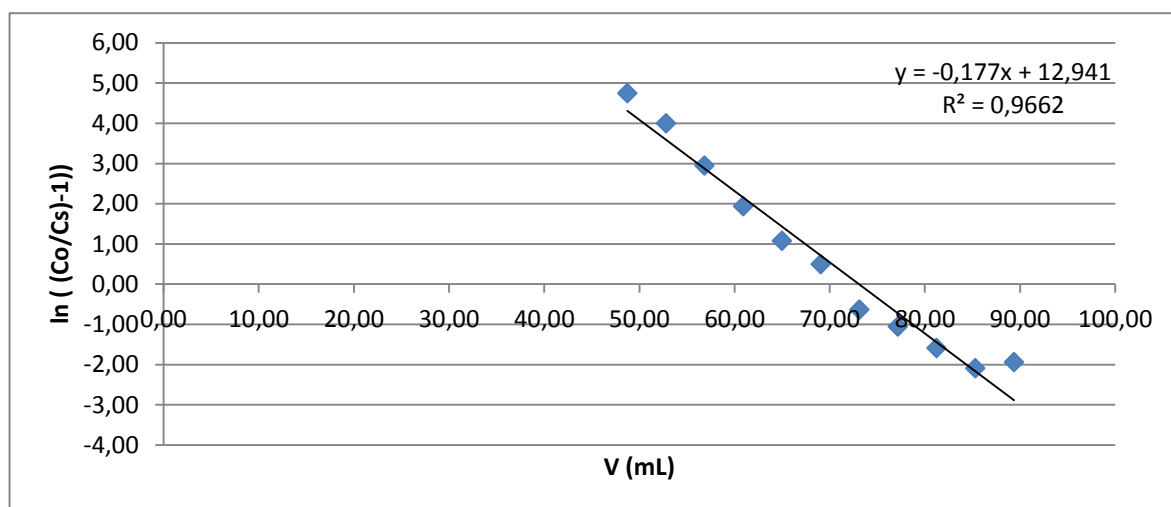


Figura 6.22.. Gràfica de l'ajust de les dades experimentals al model de Thomas

A la taula 6.30. es poden observar els valors calculats de les constants per aquest model, on  $K_{th}$  indica la constant de velocitat segons aquest model,  $q_0$ , la capacitat màxima d'adsorció i MPSTD (Marquardt's Percent Standard Deviation) indica una estimació de l'error entre els valors experimentals i teòrics de  $C_s/C_0$  utilitzats per representar les corbes de ruptura i es calcula seguint la equació 6.7..[27]

$$\text{MPSD} = 100 \sqrt{\frac{1}{N-P} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(C_s/C_0)_{\text{exp}} - (C_s/C_0)_{\text{teor}}}{(C_s/C_0)_{\text{exp}}} \right]^2} \quad \text{Eq 6.7.}$$

On:

$C_s$  és la concentració de níquel a la mostra al volum  $V$  ( $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ )

$C_0$  és la concentració de níquel inicial ( $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ )

$N$  és el nombre de punts seleccionats

$P$  és el nombre de paràmetres (o els graus de llibertat del sistema)

<b>Kth [ml/min/mg]</b>	0,483
<b>q0 [mg/g]</b>	0,544
<b>MPSD</b>	26,51

Taula 6.30. Valors de les constants de Thomas exp 5

- Model BDST

L'ajust lineal de l'experiment amb el model BDST es pot observar a la figura 6.23. on la línia representa la línia de tendència i els símbols les dades experimentals.

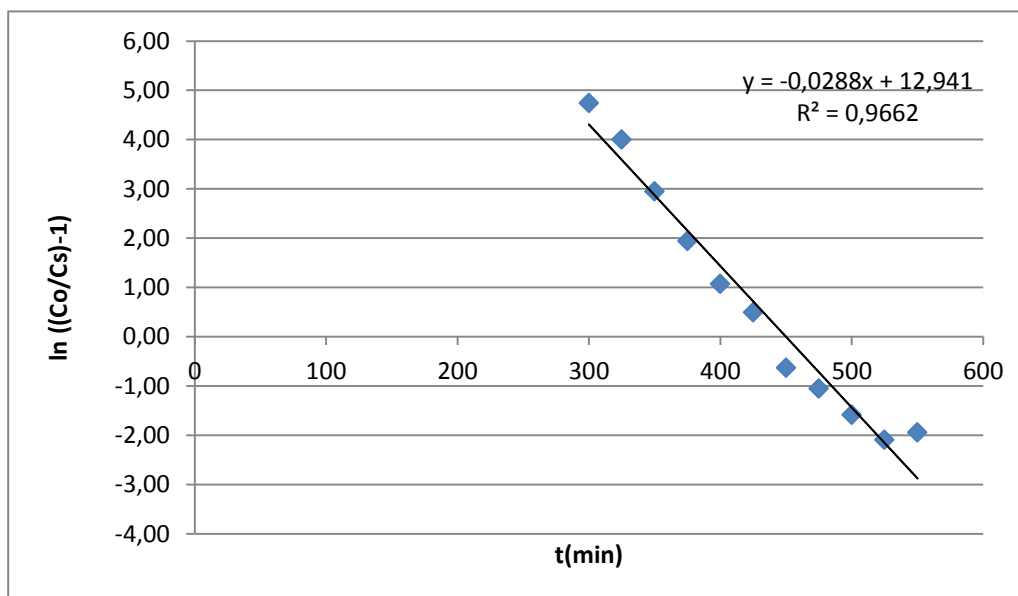


Figura 6.23. Gràfica de l'ajust de les dades experimentals al model BDST

A la taula 6.31. es poden observar els valors calculats de les constants per aquest model, on

Kbdst indica la constant de velocitat segons aquest model,  $N_0$ , la capacitat màxima d'adsorció en mg de Ni per litre de dissolució de residu i  $q_0$  és la capacitat expressada en mg metall/g residu. Per trobar  $q_0$  s'utilitza l'equació 6.8. i 6.9., que es mostra a continuació.

$$q_0 = \frac{N_0 \cdot BV \cdot 0,001}{m} \quad \text{Eq 6.8.}$$

$$BV = \pi \cdot R^2 \cdot H_{ads} \quad \text{Eq 6.9.}$$

On:

$N_0$  és mg Ni(II) · l<sup>-1</sup>.

$m$  és la massa de marro de cafè a la columna (g).

$BV$  és el Bed Volume, el volum total de material líquid i sòlid a la columna (ml).

$R$  és el radi interior de la columna (cm).

$H_{ads}$  és l'altura de marro de cafè que hi ha a la columna (cm).

<b>Kbdst [ml/min/mg]</b>	0,483
<b><math>N_0</math> [mg/l]</b>	128,56
<b><math>q_0</math> [mg/g]</b>	0,544

Taula 6.31. Valors de les constants de BDST exp 5

- Model de Yoon-Nelson

L'últim ajust lineal de l'experiment amb el model de Yoon-Nelson es pot observar a la figura 6.24., on la línia representa la línia de tendència i els símbols les dades experimentals.

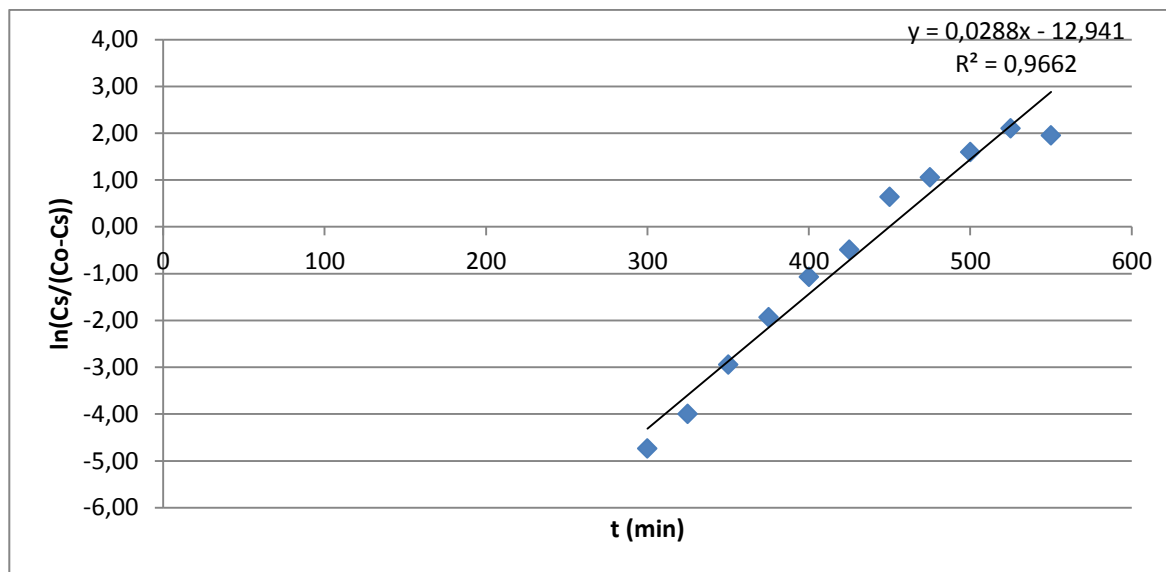


Figura 6.24. Gràfica de l'ajust de les dades experimentals al model de Yoon-Nelson

A la taula 6.31. es poden observar els valors de les constants per aquest model, on  $K_{yn}$  indica la constant de velocitat segons aquest model i  $\tau$  és el temps de saturació al 50% de la columna.

<b><math>K_{yn}</math> (1/min)</b>	0,02877
<b><math>\tau</math> (min)</b>	449,85

Taula 6.31. Valors de les constants de Yoon-Nelson exp 5

#### - Experiment 6: 125,29 mg·l<sup>-1</sup> Ni (II) bany M1, una xeringa com a columna

A la taula 6.32 es mostren les dades necessàries per ajustar matemàticament aquestes dades experimentals als tres models, Thomas (Figura 6.25.), BDST (Figura 6.26.) i Yoon-Nelson (Figura 6.27.).

t (min)	$C_s/C_0$	$C_0/C_s$	$\ln[(C_0/C_s)-1]$	$\ln[C_t/(C_0-C_s)]$	V (ml)
330	0,03	36,41	3,57	-3,57	54,45
360	0,10	9,86	2,18	-2,18	59,40
390	0,38	2,61	0,48	-0,48	64,35
420	0,63	1,59	-0,53	0,53	69,30
450	0,72	1,39	-0,94	0,94	74,25
480	0,81	1,23	-1,46	1,46	79,20
540	0,88	1,13	-2,02	2,02	89,10
600	0,89	1,13	-2,06	2,06	99,00
660	0,89	1,12	-2,09	2,09	108,90

<b>750</b>	0,88	1,14	-2,00	2,00	123,75
<b>840</b>	0,88	1,13	-2,02	2,02	138,60
<b>930</b>	0,92	1,09	-2,38	2,38	153,45
<b>1050</b>	0,92	1,09	-2,41	2,41	173,25
<b>1170</b>	0,91	1,10	-2,27	2,27	193,05

Taula 6.32. Taula amb els càlculs per ajustar matemàticament.  $C_0 = 125,29 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\text{pH}_0 = 5,98$ , massa de marro de cafè 8,01 grams, cabal  $0,165 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , altura útil 5 cm i  $\text{VB} = 30,79 \text{ ml}$ .

A partir d'aquestes dades es poden representar gràficament els tres models i obtenir les constants de cada model. A continuació es mostraran els ajusts lineals, els gràfics i els valors de les constants per a cada model.

#### - Model de Thomas

En primer lloc es presenta l'ajust lineal de les dades experimentals en aquest model, on la línia representa la línia de tendència i els símbols les dades experimentals

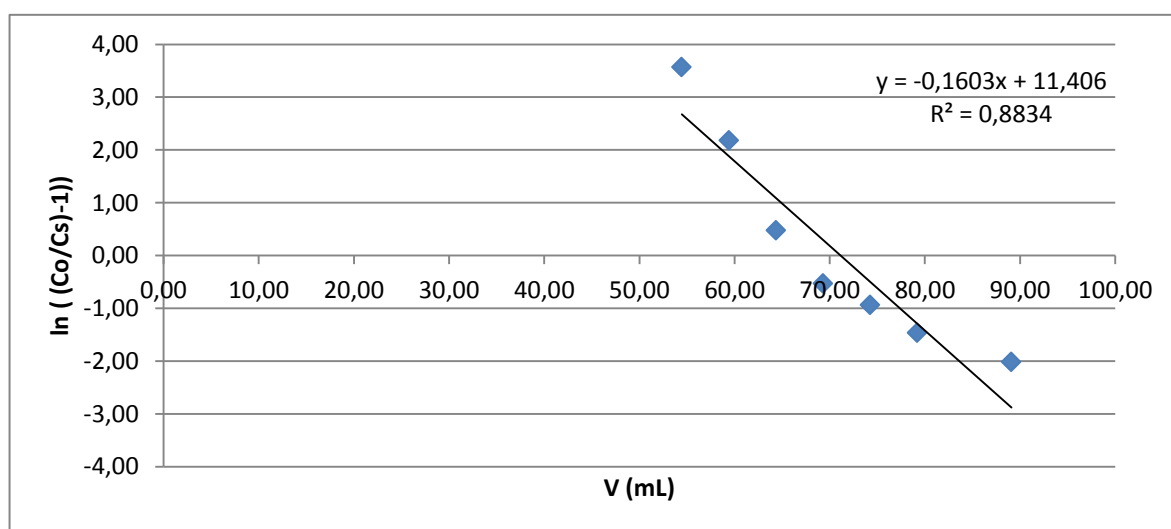


Figura 6.25. Gràfica de l'ajust de les dades experimentals al model de Thomas

A la taula 6.33. es poden observar els valors calculats de les constants per aquest model, on  $K_{th}$  indica la constant de velocitat segons aquest model,  $q_0$ , la capacitat màxima d'adsorció i MPSTD (Marquardt's Percent Standard Deviation) indica una estimació de l'error entre els valors experimentals i teòrics de  $C_s/C_0$  utilitzats per representar les corbes de ruptura.

<b>Kth [ml/min/mg]</b>	0,211
<b>q0 [mg/g]</b>	1,113
<b>MPSD</b>	59,72

Taula 6.33. Valors de les constants de Thomas exp 6

#### - Model BDST

L'ajust lineal de l'experiment amb el model BDST es pot observar a la figura 6.26. on la línia representa la línia de tendència i els símbols les dades experimentals.

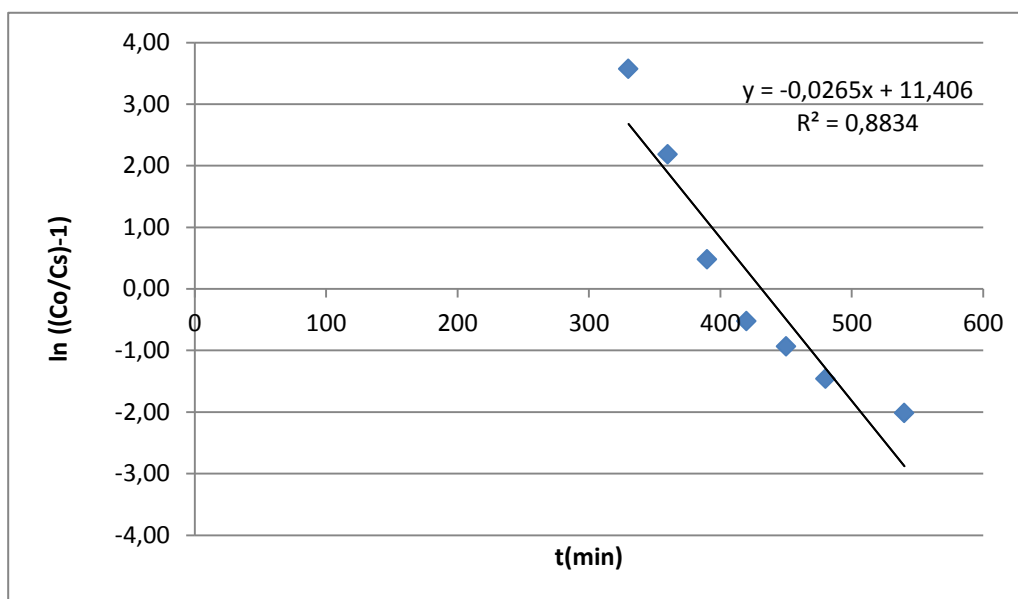


Figura 6.26. Gràfica de l'ajust de les dades experimentals al model BDST

A la taula 6.34. es poden observar els valors calculats de les constants per aquest model, on Kbdst indica la constant de velocitat segons aquest model,  $N_0$ , la capacitat màxima d'adsorció en mg de Ni per litre de dissolució de residu i q0 és la capacitat expressada en mg metall/g residu.

<b>Kbdst [ml/min/mg]</b>	0,211
<b><math>N_0</math> [mg/l]</b>	289,53
<b>q0 [mg/g]</b>	1,113

Taula 6.34. Valors de les constants de BDST a l'experiment 6

#### - Model de Yoon-Nelson

L'últim ajust lineal de l'experiment amb el model de Yoon-Nelson es pot observar a la figura

6.27., on la línia representa la línia de tendència i els símbols les dades experimentals.

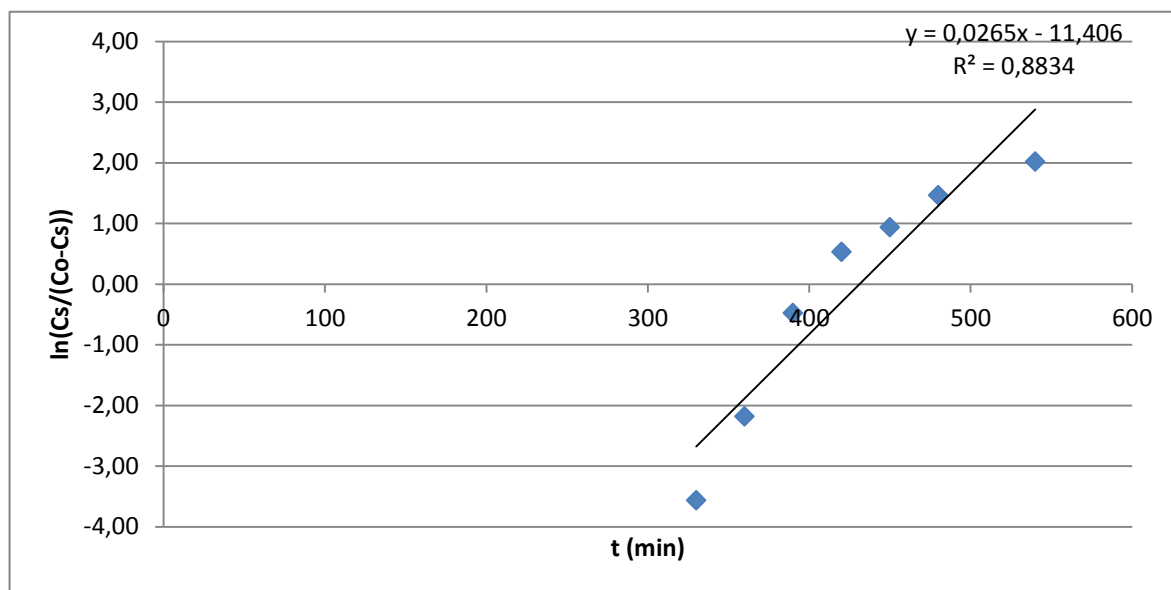


Figura 6.27. Gràfica de l'ajust de les dades experimentals al model de Yoon-Nelson

A la taula 6.35. es poden observar els valors de les constants per aquest model, on Kyn indica la constant de velocitat segons aquest model i  $\tau$  és el temps de saturació al 50% de la columna.

Kyn (1/min)	0,02645
$\tau$ (min)	431,19

Taula 6.35. Valors de les constants de Yoon-Nelson exp 6

#### - Experiment 7: 208,46 mg·l<sup>-1</sup> Ni (II) bany M1, una xeringa com a columna

A la taula 6.36. es mostren les dades necessàries per ajustar matemàticament aquestes dades experimentals als tres models, Thomas (Figura 6.28.), BDST (Figura 6.29.) i Yoon-Nelson (Figura 6.30.).

t (min)	Cs/C <sub>0</sub>	C <sub>0</sub> /Cs	ln[(C <sub>0</sub> /Cs)-1]	ln[C <sub>s</sub> /(C <sub>0</sub> -Cs)]	V (ml)
270	0,04	26,36	3,23	-3,23	43,88
300	0,14	7,38	1,85	-1,85	48,75
330	0,29	3,48	0,91	-0,91	53,63
360	0,47	2,11	0,11	-0,11	58,50
390	0,62	1,62	-0,47	0,47	63,38

<b>420</b>	0,72	1,39	-0,94	0,94	68,25
<b>450</b>	0,77	1,30	-1,20	1,20	73,13
<b>510</b>	0,82	1,23	-1,49	1,49	82,88
<b>570</b>	0,92	1,08	-2,48	2,48	92,63
<b>660</b>	0,90	1,11	-2,17	2,17	107,25
<b>750</b>	0,89	1,13	-2,07	2,07	121,88
<b>840</b>	0,92	1,09	-2,39	2,39	136,50
<b>960</b>	0,89	1,12	-2,14	2,14	156,00
<b>1080</b>	0,91	1,10	-2,35	2,35	175,50
<b>1200</b>	0,91	1,10	-2,27	2,27	195,00
<b>1320</b>	0,94	1,06	-2,84	2,84	214,50

Taula 6.36. Taula amb els càlculs per ajustar matemàticament.  $C_0 = 208,46 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $\text{pH}_0 = 6,2$ , massa de marro de cafè 8,03 grams, cabal  $0,1625 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , altura útil 5,3 cm i  $\text{VB} = 32,63 \text{ ml}$ .

A partir d'aquestes dades es poden representar gràficament els tres models i obtenir les constants de cada model. A continuació es mostraran els ajusts lineals, els gràfics i els valors de les constants per a cada model.

#### - Model de Thomas

En primer lloc es presenta l'ajust lineal de les dades experimentals en aquest model, on la línia representa la línia de tendència i els símbols les dades experimentals

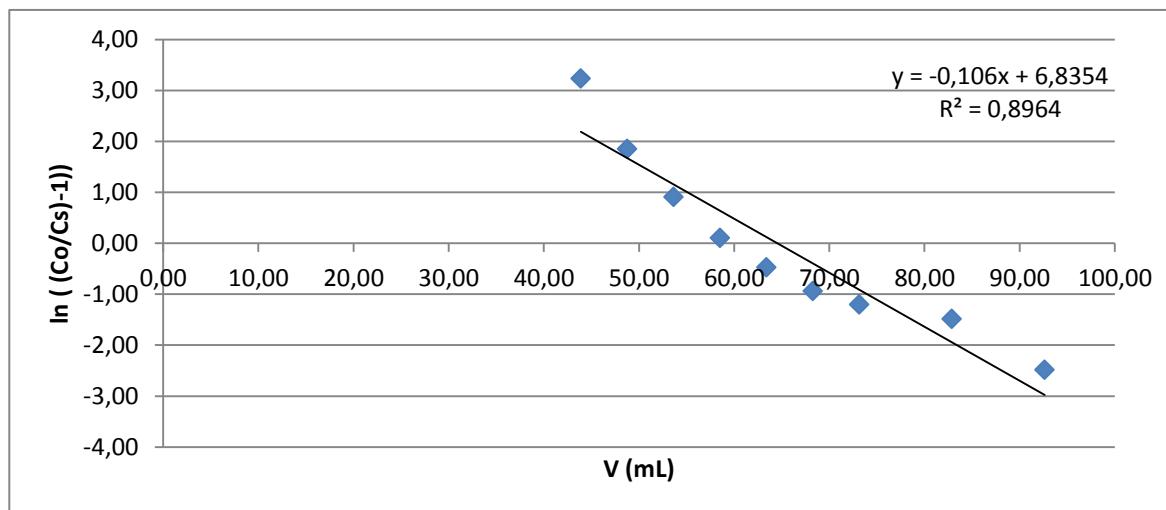


Figura 6.28. Gràfica de l'ajust de les dades experimentals al model de Thomas

A la taula 6.37. es poden observar els valors calculats de les constants per aquest model, on  $K_{th}$  indica la constant de velocitat segons aquest model,  $q_0$ , la capacitat màxima d'adsorció i



MPSD (Marquardt's Percent Standard Deviation) indica una estimació de l'error entre els valors experimentals i teòrics de  $C_s/C_0$  utilitzats per representar les corbes de ruptura.

<b>Kth [ml/min/mg]</b>	0,0826
<b>q0 [mg/g]</b>	1,675
<b>MPSD</b>	61,11

Taula 6.37. Valors de les constants de Thomas exp 7

- Model BDST

L'ajust lineal de l'experiment amb el model BDST es pot observar a la figura 6.29. on la línia representa la línia de tendència i els símbols les dades experimentals.

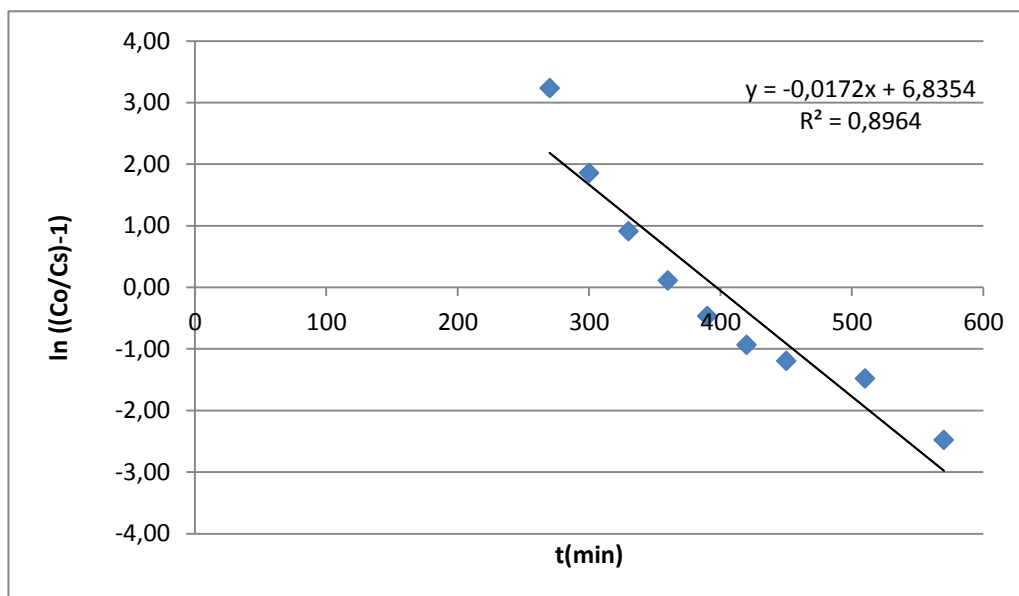


Figura 6.29. Gràfica de l'ajust de les dades experimentals al model BDST

A la taula 6.38 es poden observar els valors calculats de les constants per aquest model, on  $K_{bdst}$  indica la constant de velocitat segons aquest model,  $N_0$ , la capacitat màxima d'adsorció en mg de Ni per litre de dissolució de residu i  $q_0$  és la capacitat expressada en mg metall/g residu.

<b>Kbdst [ml/min/mg]</b>	0,0826
<b>N<sub>0</sub> [mg/l]</b>	412,02
<b>q<sub>0</sub> [mg/g]</b>	1,675

Taula 6.38. Valors de les constants de BDST exp 7

#### - Model de Yoon-Nelson

L'últim ajust lineal de l'experiment amb el model de Yoon-Nelson es pot observar a la figura 6.30., on la línia representa la línia de tendència i els símbols les dades experimentals.

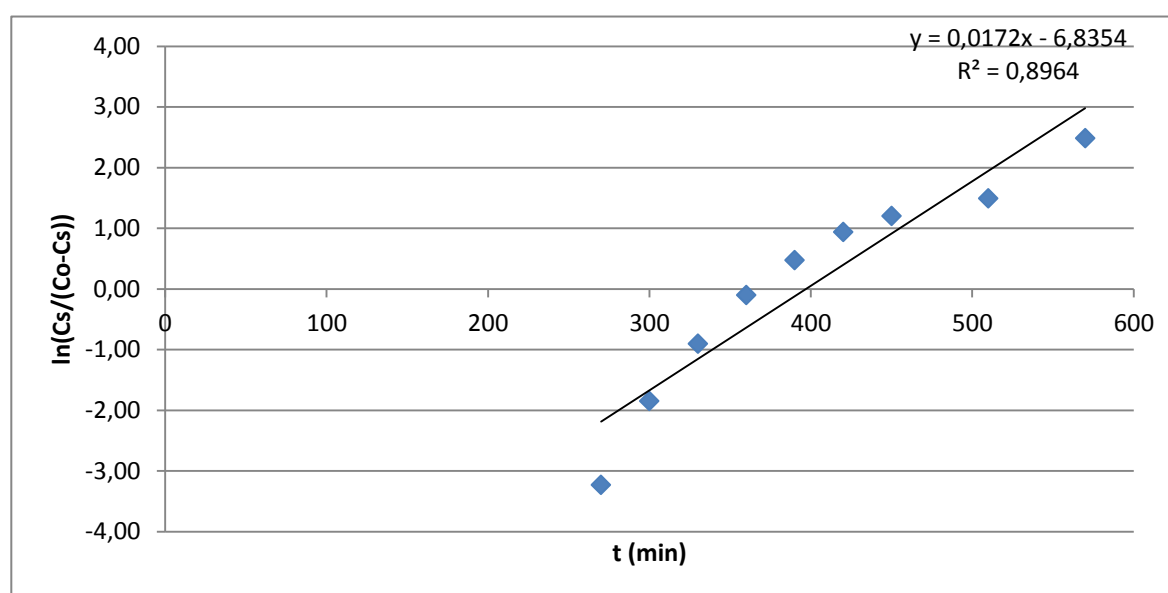


Figura 6.30. Gràfica de l'ajust de les dades experimentals al model de Yoon-Nelson

A la taula 6.39 es poden observar els valors de les constants per aquest model, on Kyn indica la constant de velocitat segons aquest model i  $\tau$  és el temps de saturació al 50% de la columna.

<b>Kyn (1/min)</b>	0,01722
<b><math>\tau</math> (min)</b>	396,94

Taula 6.39. Valors de les constants de Yoon-Nelson exp 7

### - Experiment 8: 312,99 mg·l<sup>-1</sup> Ni (II) bany M1, una xeringa com a columna

A la taula 6.40. es mostren les dades necessàries per ajustar matemàticament aquestes dades experimentals als tres models, Thomas (Figura 6.31.), BDST (Figura 6.32.) i Yoon-Nelson (Figura 6.33.).

t (min)	Cs/C <sub>0</sub>	C <sub>0</sub> /Cs	ln[(C <sub>0</sub> /Cs)-1]	ln[C <sub>s</sub> /(C <sub>0</sub> -C <sub>s</sub> )]	V (mL)
270	0,02	56,29	4,01	-4,01	44,69
300	0,09	11,06	2,31	-2,31	49,65
330	0,31	3,20	0,79	-0,79	54,62
360	0,59	1,69	-0,37	0,37	59,58
390	0,80	1,26	-1,36	1,36	64,55
420	0,95	1,05	-3,05	3,05	69,51
450	0,95	1,06	-2,87	2,87	74,48
510	0,95	1,05	-3,01	3,01	84,41
570	0,95	1,05	-3,03	3,03	94,34
660	0,96	1,04	-3,11	3,11	109,23
750	0,96	1,04	-3,19	3,19	124,13
840	0,98	1,02	-3,87	3,87	139,02
960	0,98	1,02	-3,82	3,82	158,88
1080	0,98	1,02	-3,77	3,77	178,74
1200	0,98	1,02	-3,87	3,87	198,60

Taula 6.40. Taula amb els càlculs per ajustar matemàticament. C<sub>0</sub> = 312,99 mg·l<sup>-1</sup>, pH<sub>0</sub> = 5,91, massa de marro de cafè 8,01 grams, cabal 0,1655 ml·min<sup>-1</sup>, altura útil 5,1 cm i VB = 31,4 ml.

A partir d'aquestes dades es poden representar gràficament els tres models i obtenir les constants de cada model. A continuació es mostraran els ajusts lineals, els gràfics i els valors de les constants per a cada model.

#### - Model de Thomas

En primer lloc es presenta l'ajust lineal de les dades experimentals en aquest model, on la línia representa la línia de tendència i els símbols les dades experimentals

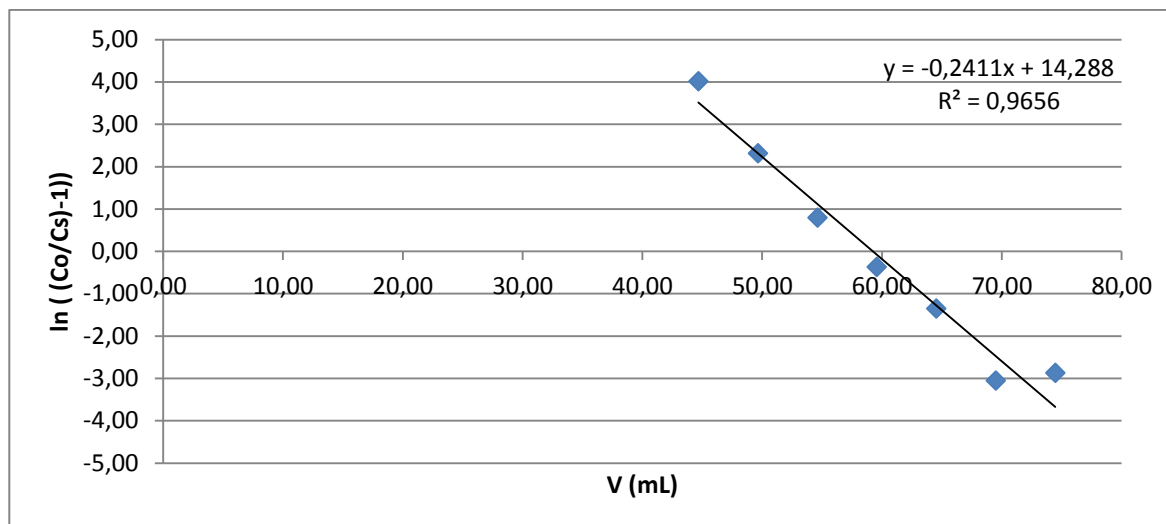


Figura 6.31. Gràfica de l'ajust de les dades experimentals al model de Thomas

A la taula 6.41. es poden observar els valors calculats de les constants per aquest model, on Kth indica la constant de velocitat segons aquest model, q0, la capacitat màxima d'adsorció i MPSD (Marquardt's Percent Standard Deviation) indica una estimació de l'error entre els valors experimentals i teòrics de  $C_s/C_0$  utilitzats per representar les corbes de ruptura.

<b>Kth [ml/min/mg]</b>	0,1275
<b>q0 [mg/g]</b>	2,315
<b>MPSD</b>	27,62

Taula 6.41. Valors de les constants de Thomas exp 8

#### - Model BDST

L'ajust lineal de l'experiment amb el model BDST es pot observar a la figura 6.32. on la línia representa la línia de tendència i els símbols les dades experimentals.

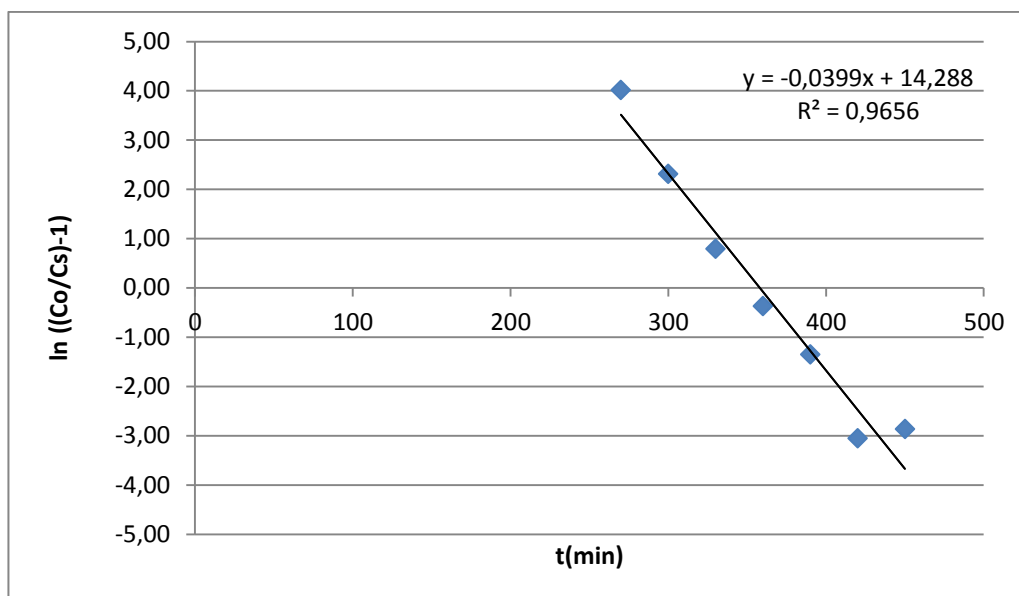


Figura 6.32. Gràfica de l'ajust de les dades experimentals al model BDST

A la taula 6.42. es poden observar els valors calculats de les constants per aquest model, on Kbdst indica la constant de velocitat segons aquest model,  $N_0$ , la capacitat màxima d'adsorció en mg de Ni per litre de dissolució de residu i  $q_0$  és la capacitat expressada en mg metall/g residu.

<b>Kbdst [ml/min/mg]</b>	0,1275
<b><math>N_0</math> [mg/l]</b>	590,60
<b><math>q_0</math> [mg/g]</b>	2,315

Taula 6.42. Valors calculats de BDST

- Yoon-Nelson

L'últim ajust lineal de l'experiment amb el model de Yoon-Nelson es pot observar a la figura 6.33., on la línia representa la línia de tendència i els símbols les dades experimentals.

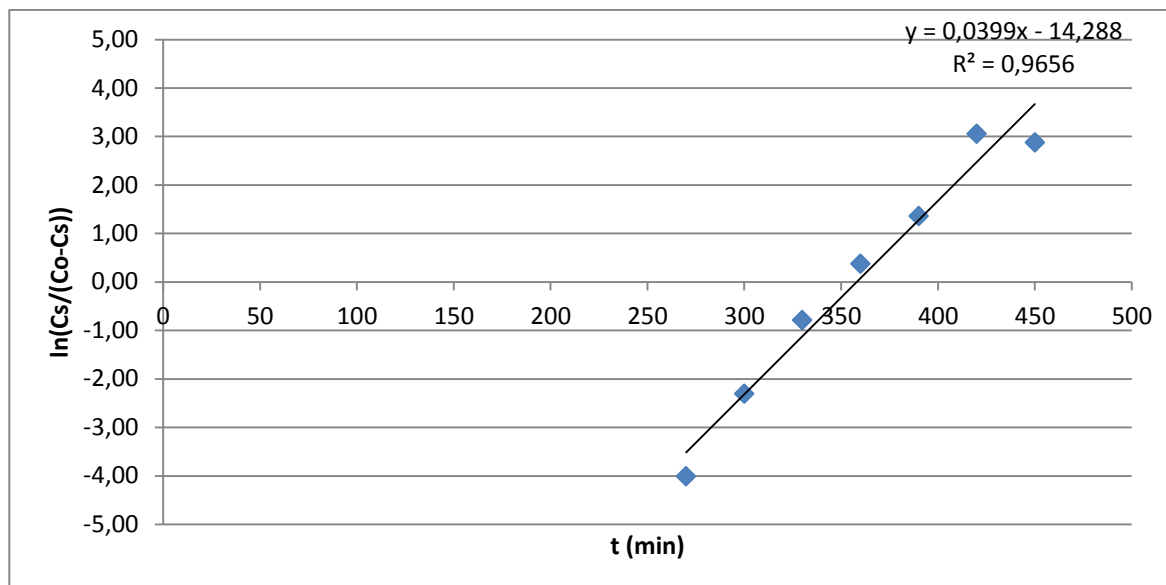


Figura 6.33. Gràfica de l'ajust de les dades experimentals al model de Yoon-Nelson

A la taula 6.43. es poden observar els valors de les constants per aquest model, on  $K_{yn}$  indica la constant de velocitat segons aquest model i  $\tau$  és el temps de saturació al 50% de la columna.

<b><math>K_{yn}</math> (1/min)</b>	0,0399
<b><math>\tau</math> (min)</b>	358,05

Taula 6.43. Valors de les constants de Yoon-Nelson exp 8

#### 6.4.4. Experiments de desorció del Níquel

A les taules 6.44. i 6.45. es mostren els resultats de desorció del níquel per a les concentracions inicial de níquel de 125,29 i 312,99 ppm dels experiments 7 i 8. Es mostra el temps de servei, el volum de la dissolució i la concentració de níquel a la sortida. El tractament de resultats també s'ha realitzat amb el mètode dels trapezis de Simpson i per calcular el percentatge de níquel que ha desorbit, es divideix la massa de níquel desorbitada o eluïda entre la massa de níquel total adsorbida a l'experiment d'adsorció. A les figures 6.34. i 6.35. es representa la corba de la concentració de níquel a la sortida en front el volum d'eluent.

**- Experiment 9: 125,29 mg·l<sup>-1</sup> Ni (II) bany M1, una xeringa com a columna**

Mostra	Temps (min)	dV (ml)	Cs (mg/l)	Cs promig (mg/l)	mg Ni acum	mmol Ni acum
M15	240	15,84	0,00	0,00	0,00	0,00E+00
M16	256	2,64	1,10	0,55	0,00	2,48E-05
M17	272	2,64	5,79	3,45	0,01	1,80E-04
M18	288	2,64	19,87	12,83	0,04	7,57E-04
M19	304	2,64	38,02	28,95	0,12	2,06E-03
M20	320	2,64	110,15	74,09	0,32	5,39E-03
M21	336	2,64	185,81	147,98	0,71	1,20E-02
M22	352	2,64	218,94	202,38	1,24	2,11E-02
M23	368	2,64	236,83	227,89	1,84	3,14E-02
M24	384	2,64	213,08	224,96	2,44	4,15E-02
M25	400	2,64	181,99	197,54	2,96	5,04E-02
M26	416	2,64	167,92	174,96	3,42	5,83E-02
M28	448	5,28	97,54	132,73	4,12	7,02E-02
M29	464	2,64	78,18	87,86	4,35	7,42E-02
M31	496	5,28	35,65	56,91	4,65	7,93E-02
M32	512	2,64	32,60	34,12	4,74	8,08E-02
M33	528	2,64	27,67	30,13	4,82	8,22E-02
M34	544	2,64	24,50	26,09	4,89	8,33E-02
M35	560	2,64	20,43	22,47	4,95	8,44E-02
M36	576	2,64	17,50	18,96	5,00	8,52E-02
M37	592	2,64	16,23	16,87	5,05	8,60E-02
M38	608	2,64	15,67	15,95	5,09	8,67E-02
M39	624	2,64	13,98	14,83	5,13	8,73E-02
M40	640	2,64	12,35	13,17	5,16	8,79E-02
M41	656	2,64	12,23	12,29	5,19	8,85E-02
M42	672	2,64	15,28	13,76	5,23	8,91E-02
M43	688	2,64	13,44	14,36	5,27	8,98E-02
M44	704	2,64	11,56	12,50	5,30	9,03E-02
M45	720	2,64	12,71	12,14	5,33	9,09E-02
M46	736	2,64	14,25	13,48	5,37	9,15E-02
M47	752	2,64	16,79	15,52	5,41	9,22E-02

Taula 6.44. Resultats de la desorció, amb HCl 0,1M, de C<sub>0</sub> = 125,29 mg·l<sup>-1</sup> Ni (II) amb una xeringa com a columna. Cabal: 9,9 ml·h<sup>-1</sup>, 8,01 grams de marro de cafè i bany de Ni M1.  
Quantitat de níquel adsorbida: 10,04 g.

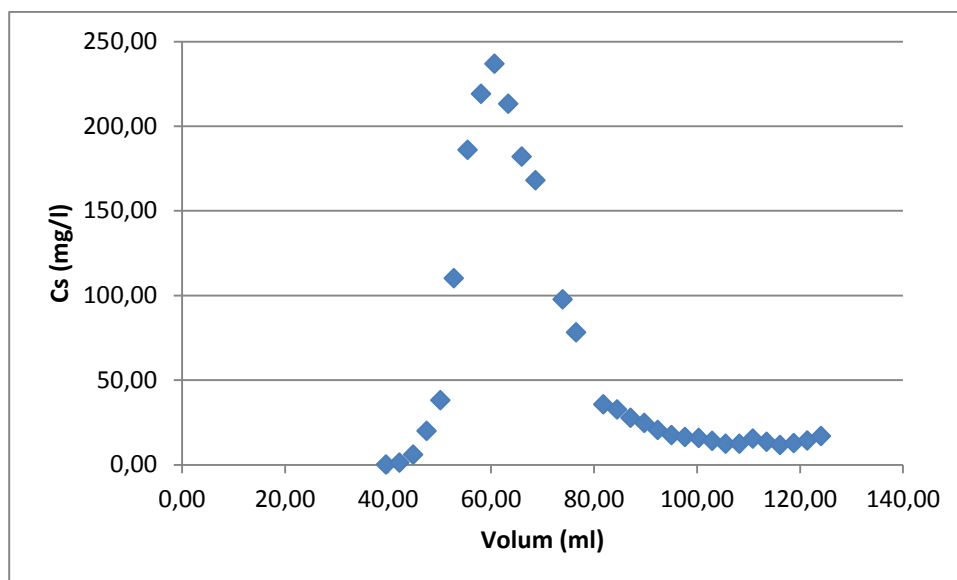


Figura 6.34. Cs: concentració de Ni desorbit en front del volum d'eluent (HCl 0,1 M). Adsorció:  $C_0 = 125,29 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  Ni (II) amb una xeringa com a columna. Cabal:  $9,9 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$ , 8,01 grams de marro de cafè i bany de Ni M1. Quantitat de níquel adsorbit: 10,04 g.

A continuació es calcula el percentatge de níquel desorbit a partir de la quantitat de Ni(II) eluït respecte la quantitat adsorbida.

$$\% \text{ Ni (II) desorbit} = \frac{5,41}{10,04} \cdot 100 = 53,91\%$$

S'ha desorbit el 53,91% de Ni(II) en 12,53 hores que representa haver passat 124 ml de HCl 0,1 M.

#### - Experiment 10: $312,99 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ Ni (II) bany M1, una xeringa com a columna

Mostra	Temps (min)	dV (ml)	Cs (mg/l)	Cs promig (mg/l)	mg Ni acum	mmol Ni acum
M16	256	42,37	0,00	0,00	0,00	0,00E+00
M17	272	2,65	1,22	0,61	0,00	2,75E-05
M18	288	2,65	14,89	8,05	0,02	3,91E-04
M19	304	2,65	29,78	22,33	0,08	1,40E-03
M20	320	2,65	57,36	43,57	0,20	3,36E-03
M21	336	2,65	118,06	87,71	0,43	7,32E-03
M22	352	2,65	188,45	153,26	0,84	1,42E-02
M23	368	2,65	255,01	221,73	1,42	2,42E-02
M24	384	2,65	300,76	277,89	2,16	3,68E-02



<b>M25</b>	400	2,65	321,58	311,17	2,98	5,08E-02
<b>M26</b>	416	2,65	326,86	324,22	3,84	6,54E-02
<b>M27</b>	432	2,65	302,52	314,69	4,67	7,96E-02
<b>M28</b>	448	2,65	269,68	286,10	5,43	9,25E-02
<b>M29</b>	464	2,65	243,28	256,48	6,11	1,04E-01
<b>M31</b>	496	5,30	145,63	194,46	7,14	1,22E-01
<b>M33</b>	528	5,30	102,52	124,08	7,80	1,33E-01
<b>M34</b>	544	2,65	81,99	92,26	8,04	1,37E-01

Taula 6.45. Resultats de la desorció, amb HCl 0,1M, de  $C_0 = 312,99 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  Ni (II) amb una xeringa com a columna. Cabal:  $9,93 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$ , 8,01 grams de marro de cafè i bany de Ni M1. Quantitat de níquel adsorbida: 19,52 g.

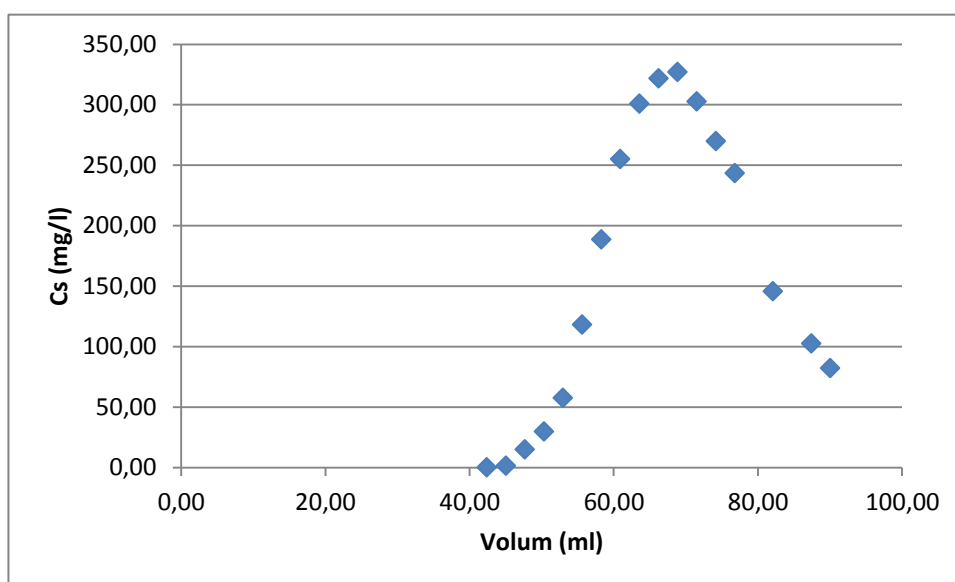


Figura 6.35. Cs: concentració de Ni desorbit en front del volum d'eluent (HCl 0,1M). Adsorció:  $C_0 = 312,99 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  Ni (II) amb una xeringa com a columna. Cabal:  $9,93 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$ , 8,01 grams de marro de cafè i bany de Ni M1. Quantitat de níquel adsorbit: 19,52 g.

A continuació es calcula el percentatge de níquel desorbit a partir de la quantitat de Ni(II) eluït respecte a la quantitat adsorbida.

$$\% \text{ Ni (II) desorbit} = \frac{8,04}{19,52} \cdot 100 = 41,20\%$$

S'ha desorbit el 41,20% de Ni(II) en 9,07 hores que representa haver passat 90,06 ml de HCl 0,1 M.

## 7. Discussió dels resultats obtinguts

### 7.1. Experiments d'adsorció del metall

Els experiments d'adsorció no s'analitzaran tots, els analitzats són el 5, 6, 7 i 8 mentre que el 1, 2, 3 i 4 no s'analitzaran. Els motius pels quals no s'analitzen són: a l'experiment 1 el níquel al bany gastat de níquel M2 no està lliure, està formant complexes amb lligants orgànics molt estables fent impossible l'adsorció del níquel mentre que als experiments 2, 3, 4 el motiu és la rapidesa en la saturació de la columna.

#### 7.1.1. Corbes de ruptura del níquel

A la figura 7.1. es mostren les corbes de ruptura dels experiments 5, 6, 7 i 8 on la concentració inicial de níquel s'ha variat amb l'objectiu d'observar la seva influència al procés.

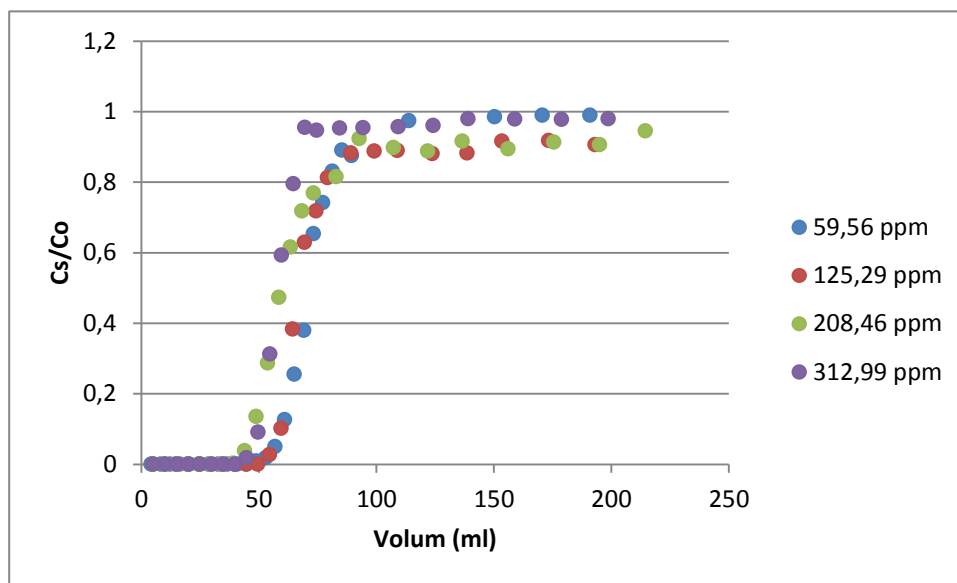


Figura 7.1. Representació del quocient sortida/entrada en funció del volum per a totes les concentracions de níquel

Es pot observar que les corbes tenen forma similar, però es pot apreciar que a mesura que augmenta la concentració del metall, el volum de ruptura és lleugerament inferior, és a dir que la columna es saturarà abans a concentracions més elevades.

Tot i així, el pendent no varia tant com s'esperava, això pot ser degut a que el procés d'adsorció entre níquel i marro de cafè no depengui molt de la concentració inicial de níquel.

La taula 7.1. conté els valors de volum i temps de saturació aproximats de cada dissolució.

Co (ppm)	t (min)	V (ml)	Co (ppm)	t (min)	V (ml)
59,56	700	113,75	208,46	570	92,63
125,29	600	99	312,99	450	74,48

Taula 7.1. Temps i volum de saturació de la columna a diferents concentracions

### 7.1.2. Quantitat de metall acumulat a la columna

A la figura 7.2. es compara la capacitat màxima adsorbida de níquel per part del marro de cafè i es compararà amb els valors obtinguts amb discontinu (batch).

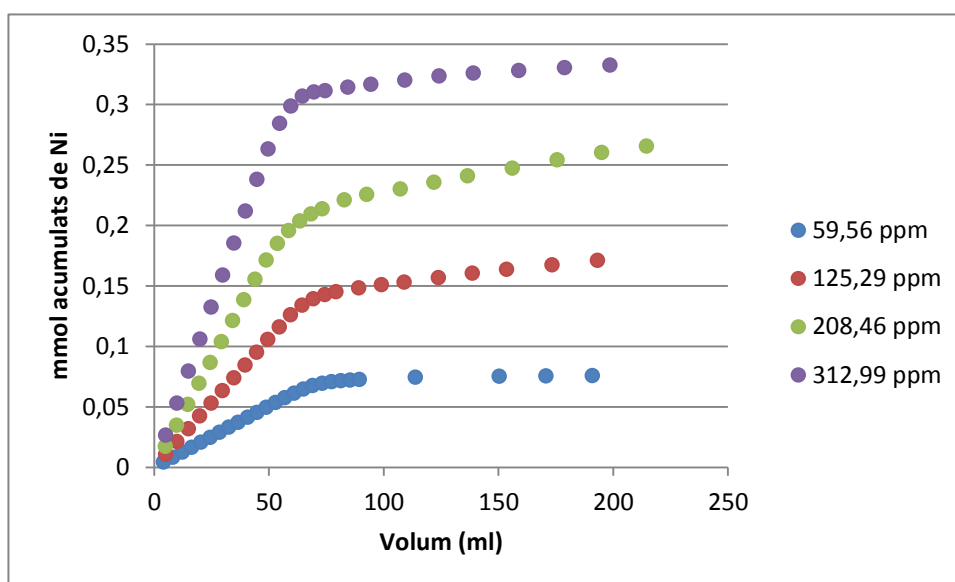


Figura 7.2. Representació del níquel adsorbit en front del volum per a diferents concentracions

En primer lloc es pot observar que la forma de les corbes és similar però que a major concentració inicial de níquel, més quantitat s'acumula a la columna a l'arribar a la saturació.

A la taula 7.2. es fa una comparativa amb els valors d'adsorció del metall per part del marro de cafè a diferents concentracions mitjançant dues metodologies, en continu (present projecte) i en discontinu. Els valors amb discontinu s'han tret d'un altre treball realitzat al mateix laboratori al mateix temps (ref tfg Alex Luque).

Exp. Continu		Exp. Discontinu	
Co	q (mmol/g)	Co	q (mmol/g)
59,56 ppm	9,45E-03	55,88 ppm	1,07E-02
125,29 ppm	2,13E-02	104,51 ppm	1,86E-02
208,46 ppm	3,31E-02	207,9 ppm	2,82E-02
312,99 ppm	4,15E-02	360,44 ppm	2,74E-02

Taula 7.2. Taula resum dels resultats obtinguts amb marro de cafè, en continu i discontinu

Es pot observar que la quantitat de níquel retinguda pel marro de cafè augmenta amb la concentració inicial del metall tant en discontinu com en continu. Els valors de la capacitat màxima de retenció del níquel per part del marro de cafè en experiments en continu i en discontinu són del mateix ordre, tot i així els experiments en continu tenen els valors lleugerament superiors..

### 7.1.3. Models matemàtics

A la taula 7.3. es mostra un quadre comparatiu amb les constants dels diferents models obtingudes als experiments.

Experiment	Constant de Thomas (ml/mg/min)	Constant BDST (ml/mg/min)	Constant de Y-N
5 (59,56 ppm)	0,483	0,483	0,0288
6 (125,29 ppm)	0,211	0,211	0,0265
7 (208,46 ppm)	0,0826	0,0826	0,0172
8 (312,99 ppm)	0,127	0,127	0,0399

Taula 7.3. Constants dels diferents models

Els valors de les constants de Thomas són iguals als valors de les constants BDST (com era d'esperar) i són decreixents a mesura que augmenta la concentració, excepte per l'experiment 8 que torna a augmentar. Centrant-se solament amb els tres primers valors de la taula, la relació entre ells és lineal, com mostra la figura 7.3. Això indica que la capacitat màxima d'adsorció anirà augmentant amb la concentració.

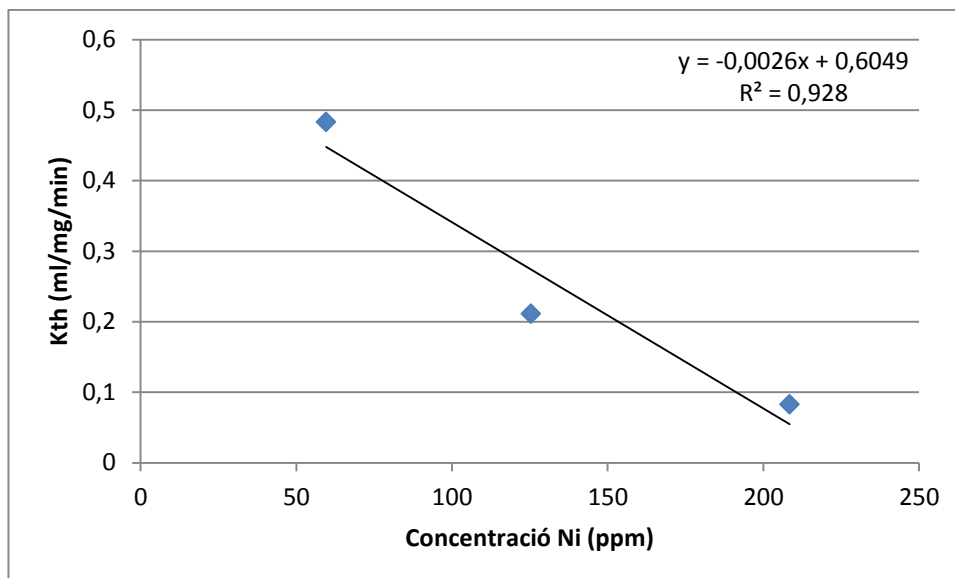


Figura 7.3. Relació entre les constants de Thomas i les concentracions inicials de Ni(II)

Pel que fa al model BDST el que té especial interès és el temps al qual comença a sortir el níquel, el temps de servei. Mentre que per al model Yoon-Nelson el que interessa és el valor de temps pel que la columna està saturada al 50%. La taula 7.4. conté aquests valors.

Experiment	Temps de servei (min)	Temps del 50% de saturació (min)
5 (59,56 ppm)	375	449,85
7 (125,29 ppm)	360	431,2
6 (208,46 ppm)	300	394,94
8 (312,99 ppm)	270	358,05

Taula 7.4. Temps de servei i temps del 50% de saturació

Tant per al temps de servei com per al temps del 50% de saturació de la columna el temps disminueix a mesura que augmenta la concentració, és a dir, a igual quantitat de residu a la columna, aquesta es satura més ràpidament a major concentració inicial de metall com indica el temps del 50% de saturació i el níquel comença a eluir abans de la columna, com indica el temps de servei.

Per últim es comparen els valors obtinguts experimentalment de la capacitat màxima retinguda de Ni (II) per part del marro de cafè amb els obtinguts pels models teòrics a la

taula 7.5.

Experiment	q (mg/g) experimental	q (mg/g) Thomas	Error (%)
5 (59,56 ppm)	0,555	0,544	2,02
7 (125,29 ppm)	1,250	1,113	12,31
6 (208,46 ppm)	1,940	1,675	15,82
8 (312,99 ppm)	2,440	2,315	5,40

Taula 7.5. Comparació de la capacitat màxima experimental amb la de Thomas.

Els valors obtinguts experimentalment són bastant semblants als esperats pel model de Thomas ja que l'error relatiu és bastant baix, exceptuant l'experiment 6 on aquest error és superior al 15%.

#### 7.1.4. Evolució del pH

A la figura 7.4. es mostra la corba típica de l'evolució del pH als experiments 5, 6, 7 i 8. En concret és la del experiment 7, però totes segueixen la mateixa tendència.

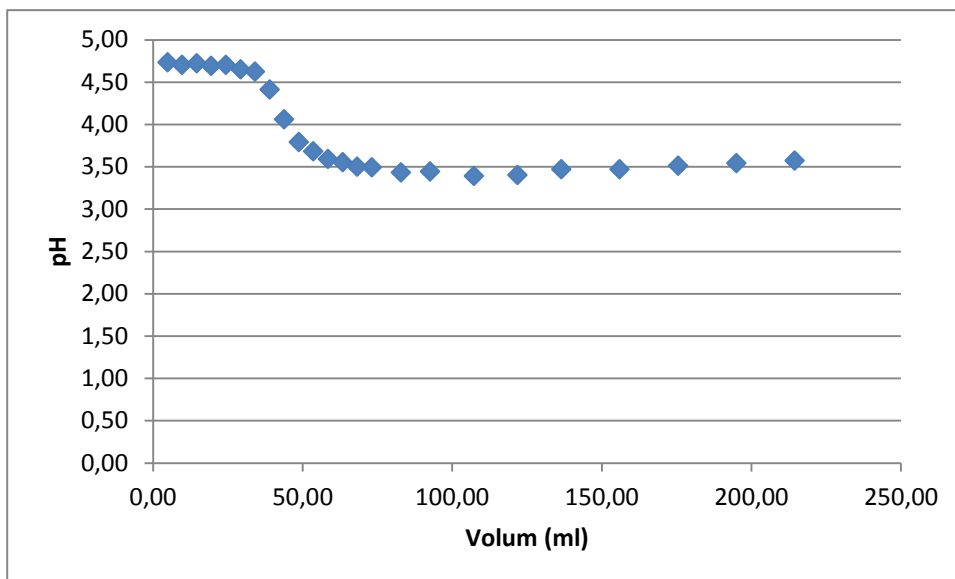


Figura 7.4. Evolució del pH

Inicialment pel circuit circula aigua destil·lada però el valor de pH no és neutre degut als protons que alliberen els àcids grassos del marro de cafè. Posteriorment el valor de pH disminueix ja que té lloc el procés de retenció del Ni(II) i finalment s'estabilitza quan el Ni(II)

surt de la columna, és a dir, quan s'està saturant, aquest valor de pH està al voltant de 3,5.

## 7.2. Experiments de desorció del níquel

La taula 7.6., és una taula resum dels resultats obtinguts per a la desorció del níquel.

Experiment	Quantitat de níquel adsorbida per la columna (mg)	Quantitat de níquel desorbida (mg)	% de metall desorbit
Ni 208,46 ppm	10,04	5,41	53,91% en 12,53 hores
Ni 312,99 ppm	19,52	8,04	41,20% en 9,07 hores

Taula 7.6. Resum dels resultats de desorció del níquel

Els resultats obtinguts per als dos experiments són molt similars, però el segon no es va acabar, el percentatge podria haver estat més gran, per tant pareix k no depèn de la quantitat adsorbida.

Un dels propòsits de la desorció és la reutilització del marro de cafè per realitzar altres experiments d'adsorció, però com es pot veure la quantitat de níquel present encara a la columna és bastant elevada, rondant el 50% i així no es podria reutilitzar. S'hagués pogut fer un altre cicle passant HCl 0,1 M per comprovar si continuava desorbint però no es sap si el mecanisme només consisteix amb intercanvi, pot ser que el Ni estigui enllaçat amb grups funcionals del residu, fet que provoca que no sigui 100% reversible el procés.

Com s'ha explicat a l'apartat 7.3.5 hi ha dos factors que provoquen la desorció amb HCl, l'intercanvi de protons per  $\text{Ni}^{2+}$  i la formació de complexos per part del níquel amb el clorur, ara bé, degut a que el níquel es pot trobar formant complexos amb grups funcionals del residu, cap d'aquests mecanismes seria útil per a desorbir el níquel i per aquest motiu no s'arribaria a un procés reversible completament.

## 8. Comparació del marro de cafè amb altres biosorbents

En aquest apartat es compararan els resultats obtinguts de capacitat màxima d'adsorció del Ni (II) per part del marro de cafè amb continu amb altres biomaterials en continu. A la taula 8.1. es mostren alguns biosorbents.

Biosorbent	q (mg/g)
Residus industrials de te	11,1
Closques de mol·lusc	5,41
Molsa Sphagnum	0,33
Biomassa anaeròbica tractada amb calci	15
Alga verda marina (Ulva reticulata)	41,7
Partícules de closca de cranc	24,7
Rapa de raïm	14
Marro de cafè (valor màxim present treball)	2,44

Taula 8.1. Comparació entre diferents biosorbents[28]

Comparant el valor del marro de cafè amb altres biosorbents s'observa que la seva capacitat d'adsorció no és de les més elevades, com podria ser rapa de raïm, partícules de closca de cranc i alga verda marina. Per últim alguns d'aquests resultats obtinguts també es compararan amb un altre estudi realitzat al mateix laboratori, també en experimentació en continu però amb rapa de raïm (ref research and development project Samia Chater). La taula 8.2. conté els resultats dels dos experiments



Continu amb marro de cafè		Continu amb rapa de raïm	
Concentració	q (mg/g)	Concentració	q (mg/g)
59,56 ppm	0,555	47,32 ppm	1,947
125,29 ppm	1,25	141,45	3,436

Taula 8.2. Comparació entre adsorció de Ni(II) per part del marro de cafè i rapa de raïm en continu

Les concentracions que s'utilitzen a la comparativa no són les mateixes però són semblants i per tant es pot assegurar que la rapa de raïm adsorbeix més quantitat de níquel que no pas el marro de cafè.

## 9. Estudi de l'impacte ambiental del projecte

En aquest apartat es tractarà l'impacte ambiental que pugui generar aquest projecte a l'entorn.

Aquest projecte està contingut dins d'un altre projecte major on es pretén utilitzar residus agroalimentaris per depurar aigües contaminades amb ions metàl·lics. En aquest projecte en concret, s'ha investigat a nivell de laboratori amb la finalitat d'estudiar l'adsorció del Ni(II) de banys gastats de níquel per part del residu de marro de cafè.

El projecte s'ha dut a terme amb la idea d'eliminar el níquel present en efluents industrials mitjançant un biosorbent amb un cost econòmic baix en comparació amb els mètodes utilitzats actualment a la indústria i per tant pot arribar a ser una alternativa a aquests mètodes, a més a més ajudarà a minimitzar l'impacte ambiental i econòmic del procés.

Per tant és previsible que aquest projecte provoqui un impacte ambiental positiu a la societat ja que es dona una utilitat a un residu agrícola i a l'eliminar el níquel dels efluents industrials, s'evitarien els perjudicis que produeix a sers vius, ja que és capaç de romandre a l'entorn durant molt de temps, circulant o acumulant-se als sediments i organismes vius i fins i tot incorporar-se a les cadenes alimentàries.

La utilització de residus agroalimentaris per eliminar ions metàl·lics d'aigües contaminades és un projecte força interessant de cara al futur pel seu cost reduït i per la seva cura del medi ambient tant per l'eliminació del metall com per l'ús de residus agroalimentaris.

## 10. Tractament de residus

Durant la realització pràctica d'aquest projecte s'han generat una sèrie de residus que poden produir un impacte ambiental. Aquests residus poden ser residus assimilables a residus urbans, que són els que no tenen cap característica especial i no estan contaminats per cap producte químic, i residus especials, que són els productes químics sobrants i resultants dels experiments, poden ser líquids o sòlids. Tan uns com altres s'han de gestionar d'una manera adequada.

Els residus assimilables a residus sòlids urbans poden ser el paper i cartró utilitzat durant l'experimentació o el plàstic de diferents embolcalls. Aquests es dipositen als contenidors de recollida selectiva de la E.T.S.E.I.B. que són recollits periòdicament pel personal.

Els residus especials líquids generats són dissolucions amb níquel, aquestes es dipositen en bidons de 30 litres que són gestionats pel responsable del departament, i dissolucions àcid/base, les quals es dipositen en un bidó etiquetat com àcid-base i gestionat pel responsable del departament.

## 11. Pressupost

A continuació es mostren les principals partides que formen cadascuna de les parts d'aquest projecte.

Descripció	Subtotal (€)
TOTAL ACTIVITATS (recursos humans, laboratori)	9808
DESPESES GENERALS (7% del total)	687
ALTRES DESPESES (consum d'aigua, electricitat...)	300
<b>SUBTOTAL DEL PROJECTE</b>	<b>10795</b>
I.V.A (16%)	1727
<b>TOTAL</b>	<b>12522</b>

El detall de cada una de les partides és el següent:

### Recursos Humans

Activitat	Quantitat (h)	Cost unitari (€/h)	Cost total (€)
Recerca i estudi bibliogràfic	50	15	750
Realització experimental	345	15	5175
Tractament de dades	35	15	525
Confecció de la memòria	150	15	2250
Anàlisi de mostres	20	40	720
<b>SUBTOTAL</b>			<b>9420</b>

### Laboratori

Equip i material	Quantitat (unitats)	Cost unitari (€/h)	Vida útil (anys)	Temps d'ús (dies)	Cost total (€)
Tubs d'assaig	150	0,3			45
Tubs per a la bomba peristàltica					30
Tubs de tefló					35
Llana de vidre					20
Micropipetes	2	250	2	10	3,5
Bomba peristàltica	1	2800	5	20	31
pH-metre	1	350	2	10	5
Col·lector de fraccions	1	3500	5	10	19
Equip d'absorció atòmica	1	30000	10	8	66
Agitador	1	460	5	8	2
<b>SUBTOTAL</b>					<b>256,5</b>

### Reactius

Reactius	Quantitat	Cost unitari (€/h)	Cost total (€)
HCl 37%	1 l (1 unitat)	19	19
Patró AAS níquel	100ml (1 unitat)	52	52
Patró pH 4,00	1 unitat	10,2	10,2
Patró pH 7,00	1 unitat	10,2	10,2
NaOH (98%)	500g (1 unitat)	12,32	12,32
NaCl	500g (1 unitat)	11,5	11,5
HNO <sub>3</sub> (65%)	250ml (1 unitat)	16,94	16,94
<b>SUBTOTAL</b>			<b>132</b>



## Conclusions

A partir dels resultats obtinguts s'ha arribat a les següents conclusions:

- S'ha comprovat que el pH del punt de càrrega zero del marro de cafè està al voltant de 3.9.
- Mitjançant l'anàlisi FTIR s'ha vist que els àcids grassos i els grups hidroxil del residu del marro de cafè estan implicats en el procés d'adsorció del Ni(II) per part del residu.
- Els banys de níquel químic no són vàlids per a l'adsorció del Ni(II) per part del residu de marro de cafè ja que hi ha poca quantitat de níquel lliure, la major part es troba formant complexos.
- Per dur a terme l'experimentació al laboratori, les columnes Omnifit amb una massa de cafè al seu interior d'aproximadament 2,75 grams no serveixen ja que la saturació és massa ràpida, es necessiten columnes amb una massa de marro de cafè de 8 grams o superior.
- El procés d'adsorció del Ni(II) per part del marro de cafè no depèn significativament de la concentració inicial de Ni(II) als banys gastats però la concentració inicial sí que afecta al volum de saturació, a major concentració inicial es necessita menys temps per a la saturació de la columna. També influeix amb la capacitat màxima d'adsorció de Ni(II) per part del marro de cafè, a major concentració inicial de Ni(II) als banys gastats, major capacitat màxima d'adsorció.
- S'ha comprovat que amb procés d'adsorció en continu s'obtenen capacitats màximes d'adsorció lleugerament superiors que en discontinu.
- Els resultats experimentals d'adsorció de Ni(II) s'han ajustat correctament a tres models matemàtics (Thomas, BDST i Yoon-Nelson).
- S'ha vist que la concentració inicial de Ni(II) als banys gastats influeix a les constants, la constant de Thomas, BDST i Yoon-Nelson. A major concentració menor és el valor d'aquestes constants. També s'ha comprovat que afecta al temps de servei i al temps de saturació de la columna al 50%, com més concentració inicial abans començava a sortir el Ni(II) de la columna i abans s'arribava a la saturació al 50%.
- S'ha vist que el valor de pH és un bon indicador per a determinar a partir de quin moment comença a sortir el Ni(II) de la columna.

- S'ha comprovat que és possible la desorció del Ni(II) adsorbit pel residu de marro de cafè tot i que, no s'ha realitzat completament ja que el temps de desorció no ha estat suficient.
- Comparant els valors de capacitat màxima del residu de marro de cafè d'aquest treball amb altres bibliogràfics es veu que el marro de cafè no és un dels residus que adsorbeixi més Ni(II) però que continua sent vàlid.

Finalment el marro de cafè pot resultar un biosorbent viable per a la descontaminació de banys gastats electrolítics de níquel (Ni(II)) prèviament tractats deguts a la concentració massa elevada de níquel present en aquests banys.



## Agraïments

En primer lloc, agrair a la meva directora del projecte Dra. María Martínez, per la seva dedicació i paciència durant tot el projecte així com els ànims i consells aportats.

Als que formen el Departament d'Enginyeria Química de la quarta planta per la seva ajuda durant els experiments: Antonio Florido, Maharez, Marc, Mónica... Així com als companys de laboratori Laura, Samia i Alex.

Per últim als meus pares, les meves germanes i als meus amics pel seu suport mostrat i que m'ha ajudat a arribar fins aquí.

# Bibliografia

## Referències bibliogràfiques

- [1] WORLD RESOURCES. "Environmental Change and Human Health". [<http://www.wri.org/wr-98-99> , 15 de maig de 2014].
- [2] "Reglament dels serveis públics de sanejament". DOGC núm. 3894 - 29/05/2003.
- [3] Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de enfermedades. Resumen De Salud Pública. Níquel., 2005.
- [4] LEÓN, L.A.; MOLERA, P. "Mejora de la resistencia a la corrosión de materiales a partir de niquelado electrolítico", Universitat Politècnica de Catalunya, Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica (2008).
- [5] WALSH, FRANK. "Un primer curso de ingeniería electroquímica". Editorial Club Universitario, 2000.
- [6] MAURIN, A.J. "Manual de anticorrosión". Ediciones Urmo s.a. Espartero, 10. Bilbao (España).
- [7] "Níquel Químico" [<http://elhco.com/es/niquel-quimico>, 26 de abril de 2014].
- [8] FAGES, LI.; DE PABLO, J. "Proyecto de mejora de las propiedades físicas, químicas y mecánicas en la superficie de los metales mediante recubrimientos de níquel químico". Departament d'Enginyeria Química, ETSEIB, Projecte final de Carrera, (1995).
- [9] VOLESKY, B. "Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. Hydrometallurgy". No.59, (2001), pàg. 203-216.
- [10] IZQUIERDO, M. "Eliminación de metales pesados en aguas mediante bioadsorción. Evaluación de materiales y modelación del proceso". Departament d'Enginyeria Química, Universitat de València 2010, pàg. 22-37.
- [11] MANAHAN, S.E. "Introducción a la química ambiental". Ediciones Reverté, 2007. pàg. 621-622.
- [12] "Osmosis inversa" [<http://www.aguabona.com/osmosis.jsp>, juny de 2014].



- [13] LEIMONEN, H. "Removal of harmful metals from metal plating waste waters using selective ion exchangers", Helsinki 1999, pàg. 6-16.
- [14] VOLESKY, B. "Sorption and Biosorption". Editorial BV Sorbex, 2003, pàg. 103-104.
- [15] AGUILAR, M.I.; SÁEZ, J.; LLORENS, M.; SOLER, A.; ORTUÑO, J.F. "Tratamiento físico-químico de aguas residuales: COAGULACIÓN – FLOCULACIÓN", Murcia, Universidad de Murcia, Servei de publicacions (2002).
- [16] "Tecnologías Depuración Aguas Servidas y Riles [<http://www.weschile.com/aguas-servidas>], juny de 2014].
- [17] ARNAIZ, M. "Valorización de rapa como bioadsorbente para la eliminación de plomo de efluentes acuosos". Barcelona 2006. [<http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/3694/1/55706-1.pdf>] Directora: Núria Miralles.
- [18] DEMIRBAS, A. "Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review". Journal of Hazardous Materials 157 (2008), pàg. 220-229.
- [19] PUJOL, D.; LIU, C.; GOMINHO, J.; OLIVELLA, M.À.; FIOL, N.; VILLAESCUSA, I.; PEREIRA, H. "The chemical composition of exhausted coffee waste". Industrial Crops and Products 50 (2013), pàg. 423-429.
- [20] KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. "Advances in the biosorption of heavy metals". TIBTECH VOL 16 (1998), pàg. 291-300.
- [21] PUJOL, D.; BARTOLÍ, M.; FIOL, N.; VILLAESCUSA, I.; POCH J.; DE LA TORRE, F. "Modelling synergistic sorption of Cr(VI), Cu(II) and Ni(II) onto exhausted coffee wastes from binary mixtures Cr(VI)–Cu(II) and Cr(VI)–Ni(II)". Chemical Engineering Journal 230 (2013), pàg. 396-405.
- [22] MIRALLES, N.; MARTÍNEZ, M.; FLORIDO, A.; CASA, I.; FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. "Solvent Extraction and Ion Exchange". Taylor & Francis 26 (2008), pàg. 261-270.
- [23] FIOL, N.; VILLAESCUSA, I.; MARTÍNEZ, M.; MIRALLES N.; POCH, J.; SERAROLS, J. "Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes". Water research 38 (2004), pàg. 992-1002.
- [24] FIOL, N.; VILLAESCUSA, I.; MARTÍNEZ, M.; MIRALLES N.; POCH, J.; SERAROLS, J. "Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste". Separation and Purification Technology 50 (2006), pàg. 132-140.

- [25] FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. "Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies". *Environmental Chemistry Letters* 7 (2009), pàg. 79-84.
- [26] Zhe XU, Jian-guo CAI, Bing-cai PAN. "Mathematically modelin fixed-bed adsorption in aqueous Systems". *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A* (2013), pàg. 155-176.
- [27] VALDERRAMA, C.; BARIOS, J.I.; FARRAN, A.; CORTINA, J.L. "Evaluation of Phenol/Aniline (Single and Binary) Removal from Aqueous Solutions onto Hyper-cross-linked Polymeric Resin (Macronet MN200) and Granular Activated Carbon in Fixed-Bed Column". *Water Air Soil Pollut* 215 (2010), pàg. 285-297.
- [28] VALDERRAMA, C.; ARÉVALO, J.A.; CASAS, I.; MARTÍNEZ, M.; MIRALLES, N.; FLORIDO, A. "Modeling of the Ni(II) removal from aqueous solutions onto grape stalk wastes in fixed-bed column". *Journal of Hazardous Materials Vol.* 174 (2010), pàg. 144-150.

## Bibliografia complementària

FIOL, N.; ESCUDERO, C.; VILLAESCUSA, I. "Re-use of Exhausted Ground Coffee Waste for Cr(VI) Sorption". *Separation Science and Technology* 43 (2010), pàg. 582-596.

MALKOC, E.; NUHOGLU Y. "Removal of Ni(II) ions from aqueous solution using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column". *Journal of Hazard Materials B135* (2008), pàg. 328-336.

SEGUÍ, I. "Valorización de la raspo de uva como bioadsorbente para la eliminación de Cobre y Níquel de efluentes acuosos". [<http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/4428/1/pfc%20isaac%20segui.pdf>], Directora: María Martínez.

HIDALGO, S. "Reutilización de residuos de rapa para la eliminación de metales tóxicos en efluentes líquidos". [<http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/3673/1/31244-2.pdf>], Directora: María Martínez.

MORENO, M.C. "Valoración del residuo de rapa de uva como bioadsorbente para la eliminación de cadmio de efluentes acuosos". [<http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/3126/1/41278-1.pdf>], Directora: María Martínez.

CORTÉS, L. "Estudio y caracterización de la magnetita para su aplicación a la fertilización de suelos agrícolas". [<http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/20091/1/Memoria.Luis.PFC.pdf>], Directora: María Martínez.



O NRIAGU, J. A. "History of Global Metal Pollution". Science Vol. 272(5259), 1996, pàg.222-225.

EATON, D.; ROBERTSON, W. "Toxicology, in Textbook of Clinical Occupational and Environmental Medicine". Philadelphia: WB Saunders Company, (1994), pàg. 116-117.

SILVER, C.; ROTHMAN, D. "Toxic sand Health: The Potential Long-Term Effects of Industrial Activity". Washington, D.C.: WorldResourcesInstitute, 1995.

"Desarrollo de Tecnología a Escala Piloto para Depuración de Aguas Contaminadas con Iones Metálicos mediante Residuos Agroalimentarios – TECMET", amb referència CTM2012-37215-C02-02.